



Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt

Hochschule Bremerhaven

8°35' E

53°32' N

Aufbau und Inbetriebnahme eines Integralreaktors und experimentelle Untersuchung der reversen Wassergas-Shift Reaktion

Bachelorarbeit

von

Fabian Klein

Matrikelnummer: 30527

Institut für Technische Thermodynamik des Deutschen Zentrums

für Luft- und Raumfahrt Stuttgart

Studiengang Nachhaltige Energie- und Umwelttechnologien

an der Hochschule Bremerhaven

Erstprüfer:

Prof. Dr.-Ing. Axel Gottschalk

Zweitprüfer:

M.Sc. Sandra Adelung

Bearbeitungsende: 20. Juni 2017

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit mit dem Titel „Aufbau und Inbetriebnahme eines Integralreaktors und experimentelle Untersuchung der reversen Wassergas-Shift Reaktion“ selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Stuttgart, 20.06.2017

Ort, Datum



Unterschrift

Schlüsselworte

Reverse Wassergas-Shift Reaktion

Power-to-Liquid-Prozess

heterogene Katalyse

Doppelrohrwandreaktor

Speicherprogrammierbare Steuerung

Kurzfassung

In der hier vorliegenden Bachelorarbeit werden der Aufbau sowie die Inbetriebnahme einer Anlage zur Untersuchung der reversen Wassergas-Shift Reaktion (rWGS) bei erhöhter Temperatur und Druck beschrieben. Das Ziel der Abschlussarbeit besteht im Aufbau des Teststandes und Schaltschranks, der Programmierung der speicherprogrammierbaren Steuerung und den Teststand schließlich in Betrieb zu nehmen, sodass im Anschluss Versuche mit Katalysator möglich sind. Ausgelegt ist der Teststand für Versuche bis zu einem Druck von 25 bar und einer Temperatur bis zu 900 °C.

Die rWGS dient im Power-to-Liquid-Prozess zur Erzeugung von Synthesegas, das in der nachgeschalteten Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) zu flüssigen Kraftstoffen umgesetzt wird. Die FTS wird in der Industrie bei Drücken um 25 bar durchgeführt. Aus wirtschaftlichen Gründen wird ein Teil des nicht umgesetzten Gases als Kreislaufgas dem Eduktstrom wieder zugeführt. Die Synthesegaserzeugung bei Drücken um 25 bar ermöglicht damit ein Energieeinsparpotential, da keine ständige Komprimierung des Kreislaufgases mehr notwendig ist. Der neu aufgebaute Teststand soll daher Untersuchungen der rWGS bei Drücken bis 25 bar ermöglichen.

Die Arbeit dokumentiert den Aufbau und die Inbetriebnahme der Anlage sowie dazu notwendige Berechnungen. Die Anlage und deren Komponenten wurden spezifiziert und eine Betriebsanleitung verfasst. Außerdem wurde eine Fehlerbetrachtung durchgeführt, die Messungenauigkeiten aller Regel- und Messinstrumente berücksichtigt.

Vorversuche dienten dazu wesentliche Betriebsgrößen der Anlage zu erfassen, um einen bestmöglichen Versuchsablauf zu gewährleisten. Von besonderer Bedeutung war in diesem Zusammenhang die Aufnahme eines Temperaturprofils über die Reaktorlänge, die zur Bestimmung der optimalen Position des wabenförmigen Edelmetallkatalysators (Pt, Pd, Rh) dient. Im Weiteren wurde die Kohlenstoffmonoxidbildung im Leerrohr durch Optimierung des Druckausgleichs im Doppelrohrwandreaktor reduziert, sodass kinetische Untersuchungen am Katalysator exakt durchgeführt werden können und übermäßige Blindreaktionen auszuschließen sind. Die Parameter Druck, Temperatur, Konzentration sowie Volumenstrom wurden hinsichtlich des CO₂-Umsatzes betrachtet und der Einfluss der Gasphasenreaktion anhand eines Modells untersucht. Dabei wird mit einem H₂/CO₂-Verhältnis von 2:1 gearbeitet, bei welchem auch die Katalysatorversuche durchgeführt werden. In abschließenden Katalysatorversuchen wurde der Druckeinfluss auf die Reaktion untersucht, wobei als Messgröße der CO₂-Umsatzgrad herangezogen wurde und die Ergebnisse mit denen aus früheren Untersuchungen bei 1,5 bar verglichen wurden.

Abstract

In this thesis the construction and commissioning of a plant for investigations of the reverse watergas-Shift reaction (rWGS) under high-pressure and high-temperature conditions are described. The objective of this thesis is to build up a test bench and a control cabinet and the programming of the programmable logic controller to realize the investigation of the rWGS at high temperatures from 700 °C to 900 °C and high pressures up to 25 bar.

In the Power-to-Liquid-Process (PtL) the rWGS delivers synthesis gas which is converted to liquid fuels in the following Fischer-Tropsch-Synthesis (FTS). In industry the FTS is operated at 25 bar. For economic reasons a part of gas which is not converted is fed into the recirculation gas. Therefore energy can be saved by running the reaction at the same pressure-conditions, because constant compression can be avoided in this way.

An operation instruction was written and the plant with all components was specified. In addition an error analysis was carried out which includes all measurement inaccuracy of the control and measurement instruments.

To ensure an ideal procedure and to know the essential numbers of the plant a lot of pretests were done. The recording of a temperature profile over the length of the reactor was of particular importance. The recording served to find the optimal position for the honeycombed precious metal catalyst (Pt, Pd, Rh). The carbon monoxide formation in the empty conduit was reduced by optimisation of the pressure compensation. The parameter pressure, temperature, concentration and volume flow were considered with regard to the CO₂-conversion. The influence of the gaseous phase reaction was investigated with a model which was described in earlier studies. All experiments were done with a H₂/CO₂ ratio of 2:1, which is also used for the catalyst experiments. In final catalyst experiments the influence of the pressure was investigated whereby the CO₂ conversion was the measured value. The results were compared with those of earlier experiments at 1,5 bar.

Abkürzungen

AD	Außendurchmesser
ATM	Atmosphärendruck
CAD	Computer-aided design
CF _i	Konversionsfaktor
CPU	Central Processing Unit
DN	Normdurchmesser
F _i	Fluid (Gas)
FTS	Fischer-Tropsch-Synthese
GA	Gasanalyse
GC	Gaschromatograph
hKW	Höhere Kohlenwasserstoffe
Hz	Heizung
ID	Innendurchmesser
KK	Kühlkreislauf
LFM	Liquid flow meter
ln	Normliter
MFC	Mass flow controller
MFM	Mass flow meter
PFA	Perfluoralkoxy
ppm	parts per million (Teile von einer Million)
PROFIBUS	Process Field Bus
PtL	Power-to-Liquid
rWGS	reverse Wassergas-Shift Reaktion
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
SynKWS	Synthetische Kohlenwasserstoffe
TE	Thermoelement
v.E.	vom Endwert
v.M.	vom Messwert
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Formelzeichen

$\Delta_R H^\circ_{298K}$	kJ/mol	Standardreaktionsenthalpie
α	-	Exponent H_2
β	-	Exponent CO_2
σ	-	Standardabweichung
φ	Vol-%	Volumenanteil
c	mol/l	Konzentration
c_p	J/(kg K)	Wärmekapazität
E_a	J/mol	Aktivierungsenergie
K_0	-	Geschwindigkeitskonstante
L	m	Länge
\dot{m}	kg/h	Massenstrom
\dot{n}	mol/s	Stoffmengenstrom
p	bar	Druck
\dot{Q}	W	Wärmestrom
R	J/(mol K)	Ideale Gaskonstante
R^2	-	Bestimmtheitsmaß
r	1/s	Reaktionsgeschwindigkeit
T	°C	Temperatur
t	s	Zeit
V	m ³	Volumen
\dot{V}	m ³ /s	Volumenstrom
X_{CO_2}	%	Kohlenstoffdioxidumsatz

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	III
Abkürzungen	V
Formelzeichen.....	VII
Inhaltsverzeichnis.....	IX
Abbildungsverzeichnis.....	XI
Tabellenverzeichnis.....	XV
1 Einleitung	- 1 -
1.1 Hintergrund	- 3 -
1.2 Motivation und Zielsetzung	- 5 -
2 Theoretische Grundlagen.....	- 5 -
2.1 Thermodynamik der reversen Wassergas-Shift Reaktion	- 5 -
2.2 Folge- und Nebenreaktionen	- 6 -
2.2.1 Methanbildung	- 6 -
2.2.2 Verkokung.....	- 7 -
2.3 Umsatzgrad.....	- 8 -
2.4 Heterogene Katalyse	- 9 -
3 Aufbau der Anlage	- 9 -
3.1 Fließbild	- 10 -
3.1.1 Reaktor	- 12 -
3.1.2 Auslegung und Anbringung der Stütz- und Vorheizstrecken	- 17 -
3.1.3 Kühlkreislauf	- 19 -
3.2 Speicherprogrammierbare Steuerung.....	- 22 -
3.3 Analyse	- 24 -
3.3.1 Online Gasanalyse	- 24 -
3.3.2 Offline Gasanalyse	- 26 -
4 Inbetriebnahme der Anlage.....	- 27 -
4.1 Drucktest.....	- 27 -

4.2	Sicherheitsfunktionen und Einstellungen der Anlage.....	- 28 -
4.3	Betrieb des Teststandes	- 32 -
5	Vorversuche	- 34 -
5.1	Temperaturprofil.....	- 34 -
5.2	Leerrohrversuche.....	- 36 -
6	Katalysatorversuche.....	- 37 -
7	Fehlerbetrachtung	- 41 -
8	Ergebnisse und Diskussion.....	- 47 -
8.1	Temperaturprofil.....	- 47 -
8.2	Katalysatorposition.....	- 48 -
8.3	Temperaturprofil im Katalysatorbereich	- 49 -
8.4	Leerrohrversuche.....	- 54 -
8.4.1	Druckeinfluss	- 55 -
8.4.2	Einfluss von Temperatur, Konzentration und Volumenstrom	- 56 -
8.4.3	Gasphasenreaktion.....	- 59 -
8.4.4	Vergleich der Ergebnisse.....	- 60 -
8.5	Inertkatalysator	- 61 -
8.6	Katalysatorversuche	- 62 -
8.7	Kohlenstoffbilanz.....	- 64 -
9	Zusammenfassung und Ausblick	- 66 -
10	Anhang.....	- 69 -
11	Literaturverzeichnis	- 86 -

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Beispielhafte zeitliche Verläufe des Strombedarfs und der mit Windkraft erzeugten Energie	- 1 -
Abbildung 1.2: IATA Technology Roadmap [3]	- 2 -
Abbildung 1.3: Vereinfachtes Flowsheet einer Anlage zur Erzeugung flüssiger Kraftstoffe aus CO ₂ [4]	- 3 -
Abbildung 1.4: Auf das Wesentliche reduziertes Flowsheet des Prozesses zur Herstellung flüssiger Kraftstoffe mit Darstellung des Kreislaufgases [5].....	- 4 -
Abbildung 2.1: Reaktionsnetzwerk der rWGS	- 6 -
Abbildung 2.2: Reaktionsnetzwerk der rWGS-Reaktion und möglichen Nebenreaktionen [4]	- 8 -
Abbildung 3.1: Teststand der rWGS.....	- 10 -
Abbildung 3.2: Anlagenfließbild.....	- 10 -
Abbildung 3.3: Reaktordesign im Schnitt	- 13 -
Abbildung 3.4: Mit Hochtemperatursilikon abgedichtetes Quarzglasrohr	- 13 -
Abbildung 3.5: Reaktor im Querschnitt.....	- 14 -
Abbildung 3.6: Reaktor und Heizwendeln	- 15 -
Abbildung 3.7: An Aderleitungsdurchführungen montierte Heizwendeln	- 15 -
Abbildung 3.8: Heizwendelpositionen im Reaktor, Abmessungen in cm	- 16 -
Abbildung 3.9: Reaktor mit positionierten Heizwendeln	- 16 -
Abbildung 3.10: Isolationsanbringung um die Heizwendeln.....	- 17 -
Abbildung 3.11: Teilisolierte Vorheizstrecke	- 19 -
Abbildung 3.12: Isolierte Vorheiz- und Stützheizstrecke	- 19 -
Abbildung 3.13: Fließbild des Kühlkreislaufes.....	- 20 -
Abbildung 3.14: Kühlung der Aderleitungsdurchführungen.....	- 20 -
Abbildung 3.15: Kühlung der Reaktoraußenwand.....	- 21 -
Abbildung 3.16: Schaltschrank des Teststandes	- 22 -
Abbildung 3.17: SPS Baugruppen im Schaltschrank	- 23 -
Abbildung 3.18: WinCC Benutzeroberfläche im abgefahrenen Zustand	- 24 -
Abbildung 3.19: Online Gasanalyse	- 25 -
Abbildung 3.20: Digitale Konzentrationsanzeige der online Gasanalyse	- 25 -
Abbildung 3.21: Offline Gasanalyse von Thermo Fisher Scientific während einer Messung	- 26 -
Abbildung 3.22: Gasbeutelevakuierungsstation	- 27 -
Abbildung 4.1: Melderegister WinCC	- 28 -
Abbildung 4.2: Feinjustierung des Durchflusses an der Gasanalyse	- 29 -

Abbildung 4.3: Blockschaltbild eines Standardregelkreises	- 30 -
Abbildung 4.4: Regelverhalten unterschiedlicher Regler [12]	- 30 -
Abbildung 4.5: Sprungantwort der Regelstrecke	- 31 -
Abbildung 4.6: Parameteranpassung über die Regler Selbstoptimierung für den PID- Regler4 – T4.....	- 31 -
Abbildung 5.1: Aufbauvariante a) und b): Schematische Darstellung der Thermoelemente und Glasrohre im Reaktor	- 35 -
Abbildung 6.1: Undotierter Keramikkatalysator	- 37 -
Abbildung 6.2: Längenbestimmung des undotierten Katalysators	- 37 -
Abbildung 6.3: Durchmesserbestimmung des undotierten Katalysators	- 37 -
Abbildung 6.4: Verwendeter Edelmetall-Katalysator	- 38 -
Abbildung 6.5: Längenbestimmung des Katalysators	- 39 -
Abbildung 6.6: Durchmesserbestimmung des Katalysators	- 39 -
Abbildung 6.7: Katalysator im Testrohr	- 39 -
Abbildung 6.8: Mit Teleskopkamera aufgenommener Katalysator im Reaktor	- 40 -
Abbildung 6.9: Variante a) T7, T8A und T8, T9 jeweils in Quarzglasrohren	- 40 -
Abbildung 7.1: Nullpunktabgleich des Thermoelements T8	- 44 -
Abbildung 7.2: Kalibriergerade von CO	- 45 -
Abbildung 8.1: Variante a) Aufnahme des Temperaturprofils mit T7 bei 60,5 cm und T8 bei 85,3 cm	- 47 -
Abbildung 8.2: Aufbauvariante a) Positionen der Heizzonen und Thermoelemente T7, T8 und das verschiebbare Thermoelemente T9 im Reaktor, Angaben in cm	- 48 -
Abbildung 8.3: Variante a) Aufnahme des Temperaturprofils mit T7 bei 60,5 cm und T8 bei 78 cm	- 48 -
Abbildung 8.4: Variante a) Temperaturprofil bei 700 °C, 25 bar, Vorheizungstemperatur 250 °C und Volumenströmen von 1, 10 und 20 l/min	- 49 -
Abbildung 8.5: Variante a) Temperaturprofil bei 900 °C, 25 bar, Vorheizungstemperatur 250 °C und Volumenströmen von 1, 10 und 20 l/min	- 50 -
Abbildung 8.6: Variante b) Temperaturprofil bei 900 °C Solltemperatur, 25 bar und ausgeschalteter Vorheizung	- 51 -
Abbildung 8.7: Variante b) Temperaturprofil bei 900 °C Solltemperatur, 25 bar und eingeschalteter Vorheizung	- 51 -
Abbildung 8.8: Temperaturprofil für die Aufbauvariante a) und b) bei einem Volumenstrom von 10 l/min	- 53 -
Abbildung 8.9: Aufbauvariante b) Temperaturprofil bei 900 °C und Volumenströmen von 1 - 20 l/min	- 54 -

Abbildung 8.10: CO ₂ -Umsatz in Abhängigkeit vom Druck bei T = 900°C und H ₂ = 4 l/min, CO ₂ = 2 l/min, N ₂ = 1 l/min	- 56 -
Abbildung 8.11: X _{CO2} in Abhängigkeit von der Temperatur bei H ₂ = 4 l/min, CO ₂ = 2 l/min, N ₂ = 4 l/min	- 57 -
Abbildung 8.12: Druckabhängigkeit des X _{CO2} mit und ohne Inertkatalysator	- 62 -
Abbildung 8.13: Zeitlicher Verlauf der Volumenanteile von CO und CO ₂ bei einer Kohlenstoffvergasung	- 65 -
Abbildung 10.1: Fließbild der Anlage	- 69 -
Abbildung 10.2: CAD Zeichnung des Reaktors	- 70 -
Abbildung 10.3: CAD Zeichnung der Kühlfalle	- 70 -
Abbildung 10.4: Stromversorgung	- 71 -
Abbildung 10.5: Leistungsteil	- 72 -
Abbildung 10.6: SPS Belegung	- 73 -
Abbildung 10.7: SPS Verdrahtung	- 74 -
Abbildung 10.8: Relaisbelegung	- 75 -
Abbildung 10.9: Klemmenplan	- 76 -
Abbildung 10.10: Klemmenplan SPS	- 77 -
Abbildung 10.11: Datenbaustein für die Notausbedingungen in STEP 7	- 78 -
Abbildung 10.12: Programmierung der Sicherheitsfunktion Vordruck zur Gasanalyse in STEP 7	- 78 -
Abbildung 10.13: Programmierung der Notausbedingung für das An- und Abfahren der Anlage in STEP 7	- 79 -
Abbildung 10.14: Programmierung der Sicherheitsfunktion Druckdifferenz in STEP 7	- 79 -
Abbildung 10.15: Variante a-1) Einbauweise der Thermoelemente T7 und T8 im Reaktor	- 82 -
Abbildung 10.16: Variante a-2) Einbauweise der Thermoelemente T7 und T8 im Reaktor	- 82 -
Abbildung 10.17: Zeitliche Verläufe der gemessenen Volumenanteile von CO ₂ , CO und H ₂ über die online Gasanalyse während eines Katalysatorversuchs bis zum weitgehend stationären Verlauf	- 85 -

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Berechnungsdaten der notwendigen Wärmeströme	- 18 -
Tabelle 3.2: Berechnete Wärmeströme und Heizschnurlängen.....	- 18 -
Tabelle 5.1: Aufbauvariante a) und b)	- 34 -
Tabelle 7.1: Messfehler der Geräte zur Messung der Volumen- bzw. Massenströme (v.M. = vom Messwert v.E. = vom Endwert)	- 41 -
Tabelle 7.2: Konversionsfaktoren für CO ₂ bei einem maximalen Volumenstrom von 2 l/min [10]	- 42 -
Tabelle 7.3: Konversionsfaktoren für den MFM	- 42 -
Tabelle 7.4: Messfehler der Druckregler (v.E. = vom Endwert).....	- 43 -
Tabelle 7.5: Messfehler der CPU (v.E. = vom Endwert).....	- 43 -
Tabelle 7.6: Eigenabweichung der Gasanalysegeräte (v.M. = vom Messwert)	- 44 -
Tabelle 7.7: Messfehler des Wasserstoff MFCs.....	- 46 -
Tabelle 8.1: Versuchsmatrix zur Messung des Druckeinflusses auf die CO-Bildung.....	- 55 -
Tabelle 8.2: CO ₂ Umsatzgrad in Abhängigkeit des Drucks	- 55 -
Tabelle 8.3: Versuchsmatrix und Messwerte bei 25 bar zur Untersuchung unterschiedlicher Einflussparameter auf die CO-Bildung	- 57 -
Tabelle 8.4: Versuchsmatrix und Ergebnisse bei 900 °C und einer Erhöhung der Vorheizungstemperatur	- 58 -
Tabelle 8.5: Kinetische Größen für die rWGS in einem Quarzglasreaktor [12].....	- 59 -
Tabelle 8.6: Reaktionsgeschwindigkeit und CO ₂ -Umsatz in Abhängigkeit der Reaktorlänge	- 60 -
Tabelle 8.7: Versuchsmatrix und Ergebnisse der Inertkatalysatorversuche bei 25 bar	- 61 -
Tabelle 8.8: Volumenströme für die Katalysatorversuche	- 62 -
Tabelle 8.9: Zusammensetzung des Produktgases (gemessen mit GA und GC)	- 63 -
Tabelle 8.10: Messergebnisse zur C-Bilanzierung	- 64 -
Tabelle 10.1: Anlagenspezifikation.....	- 80 -
Tabelle 10.2: Spezifikation der online Gasanalyse	- 80 -
Tabelle 10.3: Spezifikation des Gaschromatographen.....	- 80 -
Tabelle 10.4: Spezifikation der Komponenten.....	- 81 -
Tabelle 10.5: Variante a-1) für Temperaturprofilaufnahmen	- 82 -
Tabelle 10.6: Variante a-2) für Temperaturprofilaufnahmen, Leerrohr- und Katalysatorversuche	- 82 -
Tabelle 10.7: Variante b) für Leerrohr und Katalysatorversuche.....	- 83 -
Tabelle 10.8: Verzeichnis der Aufbauvarianten a-1) und a-2)	- 83 -
Tabelle 10.9: Versuchsmatrix zur Erstellung der Temperaturprofile mit Variante a) im Katalysatorbereich.....	- 84 -

1 Einleitung

Angesichts der Verknappung fossiler Energieträger wird die Frage nach Alternativen immer drängender. Bis heute erschlossene Erdölquellen werden Prognosen zur Folge nach spätestens 60 Jahren erschöpft sein. Die bis heute noch nicht wirtschaftlich erschlossenen Quellen könnten die Ölversorgung jedoch für mehr als 200 Jahre sicherstellen [1]. Dennoch ist es von großer Bedeutung den Einsatz fossiler Energieträger zu reduzieren. Einerseits unter dem Aspekt der Ressourcenschonung und andererseits setzt die Verbrennung fossiler Rohstoffe große Mengen an CO_2 frei, das als wichtigstes Treibhausgas gilt und damit zum Klimawandel wesentlich beiträgt [2].

Eine Herausforderung für Ingenieure ist es daher neue Energieversorgungs- und Speichersysteme zu entwickeln. Die Energieträger sollten dabei weitgehend ökologisch unbedenklich sein. Im Fokus der Idee steht dabei die stoffliche Wiederverwertung des bei der Verbrennung entstehenden CO_2 . Eines der Verfahren ist dabei das „Power-to-Liquid“-Verfahren, bei dem aus CO_2 und H_2O synthetische Kraftstoffe erzeugt werden. Ein wichtiger Teilschritt dieses Verfahrens ist die Fischer-Tropsch-Synthese, die bereits 1925 von Franz Fischer und Hans Tropsch entwickelt wurde. Nachdem das Verfahren während des 2. Weltkrieges auf Grund von Rohstoffmangel eine gewisse wirtschaftliche Bedeutung erlangte, geriet es später fast vollständig in Vergessenheit, da die Produkte mit erdölbasierten Kraftstoffen niemals konkurrenzfähig waren. Erst gegen Ende des letzten Jahrhunderts, im Zuge der Rohstoffwende, rückte das Verfahren wieder in das Interesse der Forschung.

Neben der Energiebereitstellung stellt sich auch die Frage nach der Speicherung, da Verfügbarkeit und Nachfrage nicht immer zeitlich korrelieren. In der nachfolgenden Grafik soll diese Problematik anhand von Windenergie und dem Strombedarf verdeutlicht werden.

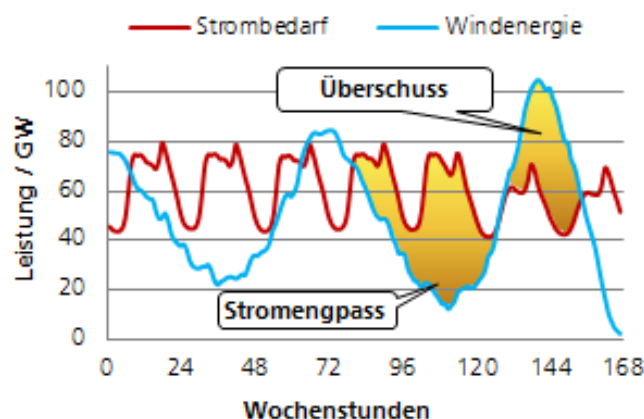


Abbildung 1.1: Beispielhafte zeitliche Verläufe des Strombedarfs und der mit Windkraft erzeugten Energie

Während bei Windkraft und Sonnenenergie diese Problematik noch ungelöst ist, bieten Flüssigkraftstoffe ideale Speichermöglichkeiten. Sie besitzen nicht nur eine hohe Energiedichte, sondern sind auch gut transportierbar. Überschussstrom, der ansonsten oft teuer abgegeben wird, kann zur Elektrolyse von Wasser und damit zur Erzeugung des für die Fischer-Tropsch-Synthese erforderlichen Wasserstoffs verwendet werden. Mit Überschussstrom können auch Pumpspeicherwerke betrieben werden. Dabei wird Wasser auf einen erhöhten Standort gepumpt und bei Bedarf durch Turbinen geleitet, wodurch wieder Strom erzeugt wird. Für einen wirtschaftlichen Betrieb sind dabei jedoch auch die entsprechenden Wirkungsgrade zu beachten. Außerdem sind für solche Pumpspeicherwerke geeignete Standorte weitgehend ausgelastet. Ein geringes Ausbaupotential besteht noch in Österreich.

In Abbildung 1.2 sind die durch den Flugverkehr verursachten prognostizierten CO₂-Emissionen bis zum Jahr 2050 dargestellt.

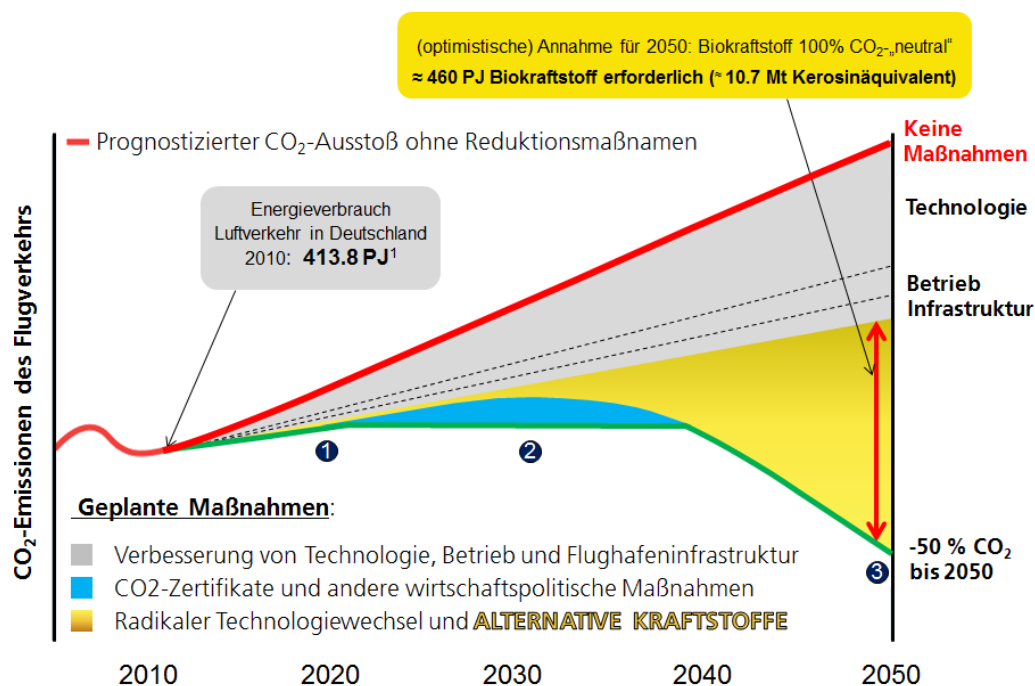


Abbildung 1.2: IATA Technology Roadmap [3]

Bis zum Jahr 2020 soll die Brennstoffeffizienz um 1,5 % pro Jahr verbessert werden (1). Ab 2020 ist ein CO₂-neutrales Wachstum des Luftverkehrs angestrebt (2). Bis zum Jahr 2050 sollen die CO₂-Emissionen gegenüber dem Jahr 2005 um 50 % reduziert werden (3), was sich nur durch einen radikalen Technologiewechsel, sowie dem Einsatz alternativer Kraftstoffe realisieren lässt. Zudem sollen ab 2020 CO₂-Zertifikate vergeben werden und andere wirtschaftspolitische Maßnahmen, die zur Senkung des CO₂-Ausstoßes dienen, umgesetzt werden.

1.1 Hintergrund

Mit Power-to-Liquid (PtL) bezeichnet man ein Verfahren zur Herstellung langkettiger Kohlenwasserstoffe, die als flüssige Kraftstoffe Verwendung finden. Dazu wird zunächst durch Elektrolyse mit Hilfe von Überschussstrom oder regenerativ erzeugtem Strom Wasser in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Wasserstoff dient gemeinsam mit Kohlenstoffdioxid als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Synthesegas. Diese beiden Stoffe reagieren in der reversen Wassergas-Shift Reaktion (rWGS) zu Kohlenstoffmonoxid und Wasser. Dieses Gasgemisch wird als Synthesegas bezeichnet und in der Fischer-Tropsch-Synthese heterogenkatalytisch in unterschiedliche Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Der gewählte Katalysator, sowie Druck und Temperatur beeinflussen die Produktzusammensetzung. Die von äußeren Parametern steuerbare Produktselektivität ermöglicht Produkte für unterschiedliche Verwendungszwecke zu erzeugen. Bei der anschließenden Produktaufbereitung werden aus den entstandenen Kohlenwasserstoffen unterschiedliche Kraftstoffe hergestellt. Die Produktaufbereitung erfolgt über Rektifikation, die das unterschiedliche Siedeverhalten der entstandenen Kohlenwasserstoffe zur Trennung ausnutzt. Sehr langkettige Verbindungen können durch Hydrocracken auf die gewünschte Länge gebracht werden.

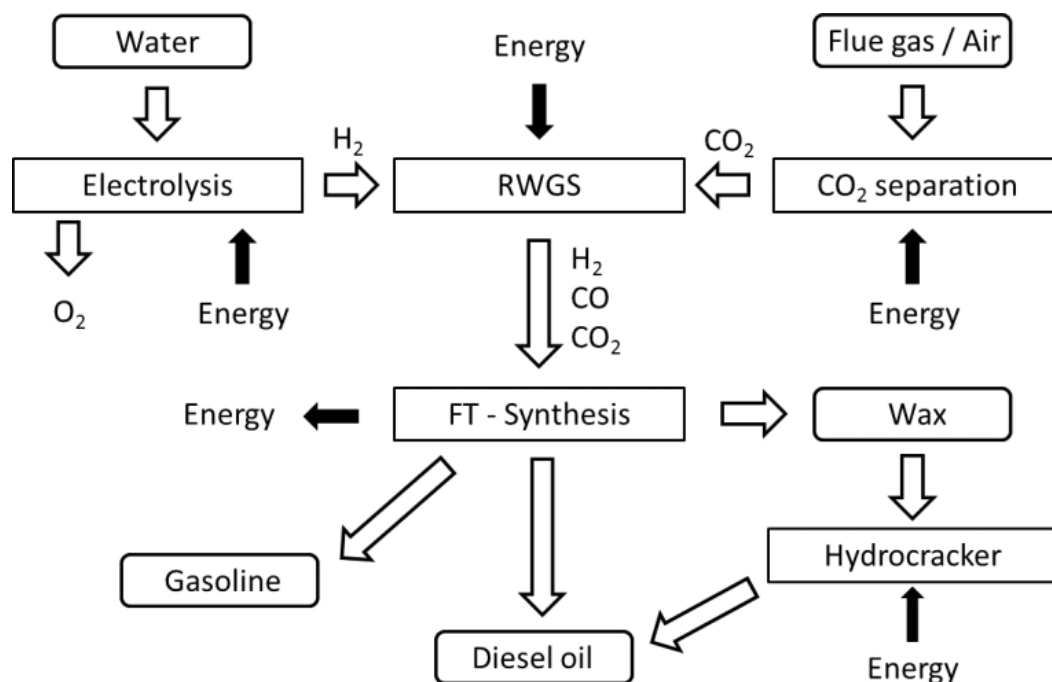


Abbildung 1.3: Vereinfachtes Flowsheet einer Anlage zur Erzeugung flüssiger Kraftstoffe aus CO₂ [4]

Die nachfolgende Abbildung zeigt den Prozess nochmals vereinfacht, jedoch mit Rückführung des Kopfproduktes zur weiteren Verwendung. Dieses Kreislaufgas, bestehend aus Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff sowie leichten Kohlenwasserstoffen,

wird nun der rWGS (Synthesegaserzeugung) und der Fischer-Tropsch-Synthese zugeführt. Dadurch kann ressourcenschonend und wirtschaftlicher gearbeitet werden.

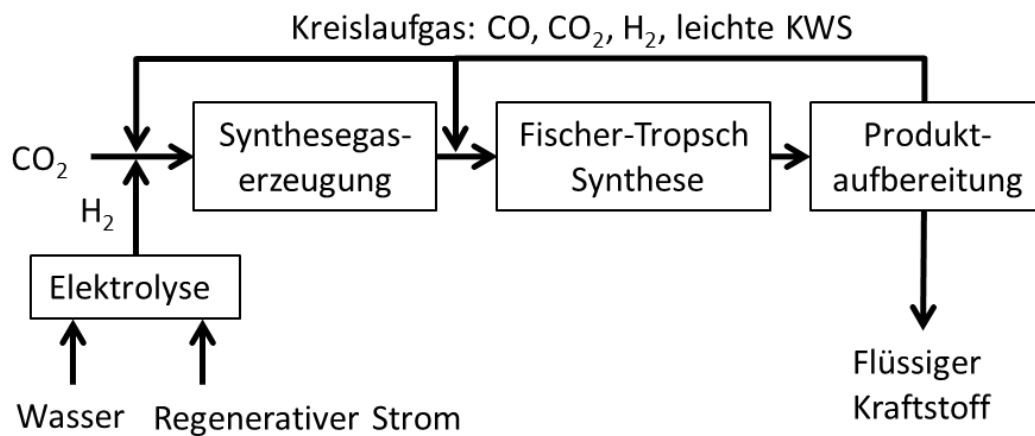
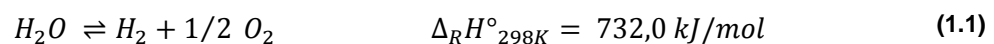


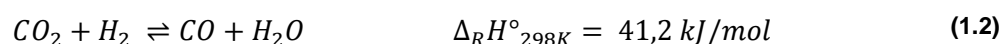
Abbildung 1.4: Auf das Wesentliche reduziertes Flowsheet des Prozesses zur Herstellung flüssiger Kraftstoffe mit Darstellung des Kreislaufgases [5]

Die einzelnen Teilschritte des Power-to-Liquid Verfahrens sind mit dazugehörigen Reaktionsgleichungen im Folgenden beschrieben.

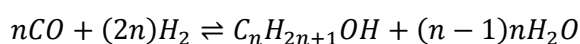
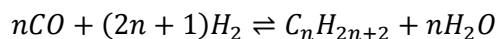
Elektrolyse: Aufspaltung von Wasserdampf in die Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff mittels Überschussstrom aus regenerativen Quellen.



Synthesegaserstellung mittels rWGS: Kohlenstoffdioxid lässt sich mit Hilfe des erzeugten Wasserstoffs zu Kohlenstoffmonoxid reduzieren, wobei zusätzlich Wasser entsteht.



Fischer-Tropsch-Synthese: Die Edukte Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff können bei geeigneten Prozessbedingungen zu langkettigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden. Diese synthetischen Kohlenwasserstoffe liegen in Abhängigkeit der Produktselektivität in Form von Alkanen, Alkenen und Alkoholen vor, wobei jeweils Wasser freigesetzt wird.



Produktaufbereitung der FTS-Produkte: mittels Rektifikation und Hydrocracken

1.2 Motivation und Zielsetzung

Die industrielle Herstellung von synthetischen Kraftstoffen mittels Fischer-Tropsch-Synthese erfolgt bei Drücken zwischen 20 und 60 bar [6]. Durch die Erzeugung des Synthesegases unter diesen Prozessbedingungen kann ein höherer Energiebedarf durch verringerte Verdichtungsarbeit des Kreislaufgases vermieden werden. Das Kreislaufgas muss somit nicht ständig entspannt und wieder komprimiert werden.

Bisher wurden experimentelle Untersuchungen der reversen Wassergas-Shift Reaktion an einem Teststand durchgeführt, der für Drücke bis zu 1,5 bar und 900 °C konzipiert ist. Der Reaktor dieses alten Teststandes besteht aus einem Edelstahlrohr mit einer Länge von 53 cm in welchem sich ein Quarzglasrohr befindet. Die Beheizung erfolgt von außen über einen 32 cm langen Ofen, durch welchen das Rohr verläuft.

Ziel der Arbeit war es einen geeigneten Teststand für 25 bar und 900 °C aufzubauen und in Betrieb zu nehmen. Der erhöhte Druck von 25 bar ist bereits in Simulationsarbeiten verwendet worden und stellt ein Optimum zwischen Wirtschaftlichkeit und Nutzen dar. Außerdem sollten Vorversuche unter diesen Prozessbedingungen durchgeführt werden, um die Anlage zu optimieren. Im Anschluss daran sollte die Gleichgewichtsreaktion an einem wabenförmigen, monolithischen Edelmetallkatalysator bei Variation der Eduktkonzentrationen und einem Temperaturbereich von 700 – 900 °C untersucht werden. Der neue Teststand soll für zukünftige kinetische Untersuchungen zur Verfügung stehen und die Einbindung experimenteller Daten in Simulationen ermöglichen.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden theoretische Grundlagen der zu untersuchenden reversen Wassergas-Shift Reaktion behandelt. Dazu wird auch auf Folge- und Nebenreaktionen eingegangen und es werden wichtige Kenngrößen zur chemischen Reaktionstechnik dargestellt.

2.1 Thermodynamik der reversen Wassergas-Shift Reaktion

Die reverse Wassergas-Shift-Reaktion ist eine endotherme, reversible Reaktion bei der gemäß Gleichung (1.2) Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff zu Wasser und Kohlenstoffmonoxid umgesetzt werden.

Bei hohen Temperaturen wird die Reaktion gemäß dem Prinzip des kleinsten Zwanges von Le Chatelier thermodynamisch begünstigt. Das bedeutet, dass unter dieser Bedingung das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben wird [7]. Außerdem wirkt sich eine

hohe Temperatur positiv auf die Kinetik der Reaktion aus. Da die Reaktion äquimolar ist, hat der Gesamtdruck keine Auswirkung auf die Gleichgewichtslage.

In der Praxis wird ein überstöchiometrisches Verhältnis H_2/CO_2 , in der Regel 2:1 bzw. 3:1 gewählt, um den CO_2 - Umsatz zu erhöhen. Außerdem wird der nicht umgesetzte Wasserstoff in der nachgeschalteten Fischer-Tropsch-Synthese zum Aufbau der Kohlenwasserstoffe verwertet.

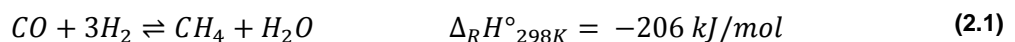
2.2 Folge- und Nebenreaktionen

Neben der gewünschten Hauptreaktion treten in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen verschieden Folge- und Nebenreaktionen auf.

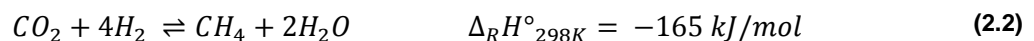
2.2.1 Methanbildung

Bei Temperaturen unter 750 °C sind die stark exothermen methanbildenden Reaktionen zu berücksichtigen. Die Methanisierung ist eine Folgereaktion des bei der rWGS erzeugten Kohlenstoffmonoxids, während die Sabatier-Reaktion eine Parallelreaktion zur Wassergas-Shift Reaktion ist und ebenfalls Methan liefert.

- Methanisierung:



- Sabatier-Reaktion:



Der Zusammenhang zwischen den methanbildenden Reaktionen und der (reversen) Wassergas-Shift Reaktion ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

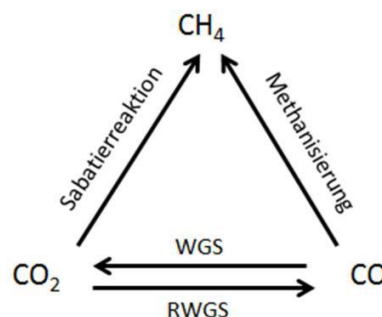
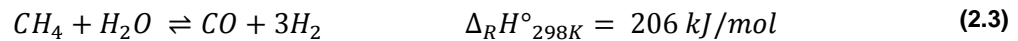


Abbildung 2.1: Reaktionsnetzwerk der rWGS

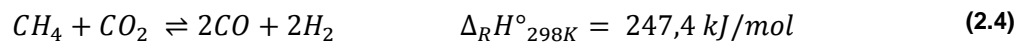
Bei beiden Reaktionen entsteht Wasserdampf, sodass durch Zugabe von Wasserdampf das Gleichgewicht auf die Seite der Edukte verschoben werden kann. Dadurch können diese unerwünschten Reaktionen zurückgedrängt werden, was jedoch zu einer Produktminderung der rWGS führt. Die Umkehrung der Methanisierung wird auch als Wasserdampfreformierung bezeichnet.

- Wasserdampfreformierung



Durch die Zugabe von CO_2 reagiert gebildetes Methan gemäß der Trockenreformierung zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff. Diese stark endotherme Reaktion tritt bevorzugt bei hohen Temperaturen auf.

- Trockenreformierung



2.2.2 Verkokung

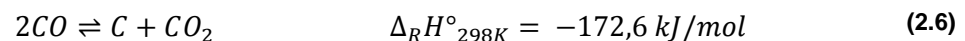
Ein weiteres Problem bei der experimentellen Untersuchung der rWGS stellt die Rußbildung durch Entstehung von elementarem Kohlenstoff dar. Kohlenstoffablagerungen (Verkokung) führen zu einer Desaktivierung des Katalysators, da diese die katalytisch aktiven Zentren blockieren oder ganze Poren verstopfen. Kohlenstoff kann auf unterschiedliche Weise gebildet werden.

- Pyrolyse:



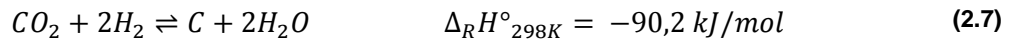
Kohlenwasserstoffe können am Katalysator adsorbiert werden. Durch Dissoziation der Bindung entsteht eine kohlenstoffhaltige Schicht (Koks) an der Oberfläche des Katalysators. Diese Reaktion tritt bei Temperaturen zwischen 350 °C und 700 °C auf.

- Boudouard-Reaktion:



Bei Temperaturen unterhalb von 600 °C wird Kohlenstoff vorwiegend durch die exotherme Boudouard-Reaktion gebildet. Hohe Drücke verschieben das Gleichgewicht gemäß dem Prinzip von Le Chatelier auf die Seite der Produkte, da die Anzahl der gasförmigen Moleküle abnimmt.

- Bosch-Reaktion:



Rußbildung kann auch gemäß der Bosch-Reaktion erfolgen. Diese Reaktion lässt sich jedoch durch Zugabe von Wasser unterdrücken.

Die rWGS und ihre wichtigsten Folge- und Nebenreaktionen sind im untenstehenden Reaktionsnetzwerk dargestellt.

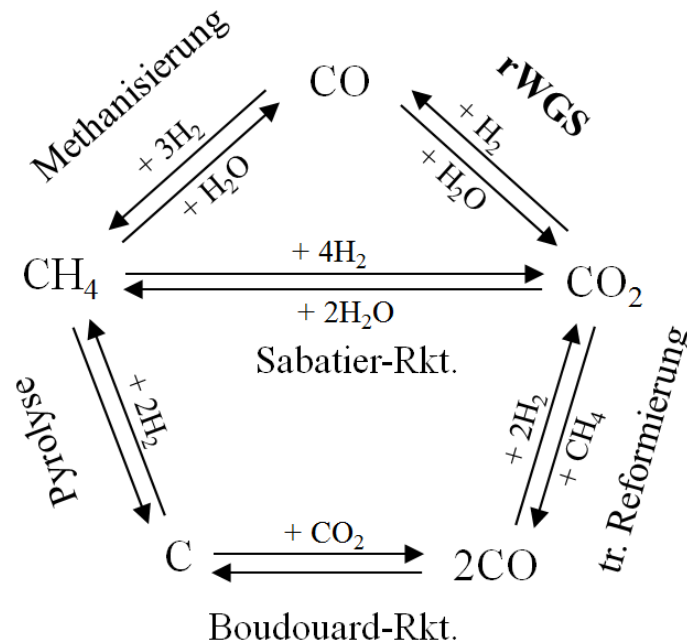


Abbildung 2.2: Reaktionsnetzwerk der rWGS-Reaktion und möglichen Nebenreaktionen [4]

2.3 Umsatzgrad

Zur Untersuchung der Reaktion ist der Umsatzgrad eine wichtige Größe. Die Berechnung erfolgt über die limitierende Komponente. Im Falle der rWGS ist dies Kohlenstoffdioxid, da man immer mit einem Überschuss an Wasserstoff arbeitet. Die Berechnung des Umsatzgrades erfolgt gemäß Gleichung 2.8.

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{in}} \cdot \varphi_{\text{CO}_2,\text{in}} - \dot{n}_{\text{out}} \cdot \varphi_{\text{CO}_2,\text{out}}}{\dot{n}_{\text{in}} \cdot \varphi_{\text{CO}_2,\text{in}}} \quad (2.8)$$

Bei der rWGS entsteht Wasser, welches auskondensiert und abgetrennt wird. Daher ist der ausgehende Molenstrom nicht identisch mit dem eingehenden Molenstrom.

2.4 Heterogene Katalyse

Katalysatoren senken die Aktivierungsenergie und beschleunigen damit die Reaktion, wobei bei Gleichgewichtsreaktionen Hin- und Rückreaktion gleichermaßen beschleunigt werden. Der Katalysator hat somit keinen Einfluss auf das thermodynamische Gleichgewicht und wird während der Reaktion nicht verbraucht. Ohne Katalysatoren würden manche chemischen Reaktionen nur sehr langsam oder überhaupt nicht ablaufen. Daher spielen Katalysatoren bei der Herstellung chemischer Produkte eine große Rolle.

Man unterscheidet zwischen homogener und heterogener Katalyse. Bei der homogenen Katalyse liegen Katalysator und Edukte in derselben Phase vor. Ein Beispiel dafür ist die säurekatalysierte Veresterung. Bei der heterogenen Katalyse dagegen liegen Katalysator und Edukte in verschiedenen Phasen vor, was gerade bei Feststoffkatalysatoren den Vorteil einer leichten und kostengünstigen Abtrennung bietet. Dagegen treten bei der homogenen Katalyse kaum Diffusionsprobleme auf.

Bei der heterogenen Katalyse spielt die Oberflächenbeschaffenheit des Katalysators eine entscheidende Rolle. Gasmoleküle werden an aktiven Zentren adsorbiert und können entweder mit anderen adsorbierten Molekülen oder mit Molekülen aus der Gasphase reagieren. Im ersten Fall handelt es sich um den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, von dem auch bei der rWGS ausgegangen wird, im zweiten um den Eley-Rideal-Mechanismus [8].

3 Aufbau der Anlage

Der während des Praktikums aufgebaute Teststand musste für die Inbetriebnahme geringfügig abgeändert und den Anforderungen angepasst werden. Diese Abänderungen dienen der Fehlerminimierung und Sicherheitserhöhung. Des Weiteren wurden Fehler, die sich während der Versuchsdurchführung ergaben, behoben und die Anlage optimiert. Die Anlagenplanung und –dimensionierung sind im Praktikumsbericht [9] beschrieben. Der Teststand mit Benutzerbereich ist in Abbildung 3.1 zu sehen.



Abbildung 3.1: Teststand der rWGS

3.1 Fließbild

Das endgültige Anlagenfließbild zur Erzeugung des Synthesegases ist in nachfolgender schematischer Darstellung abgebildet und in Anhang A im Querformat nochmals zu finden. Die genaue Spezifikation der Komponenten ist aus dem Anhang D zu entnehmen.

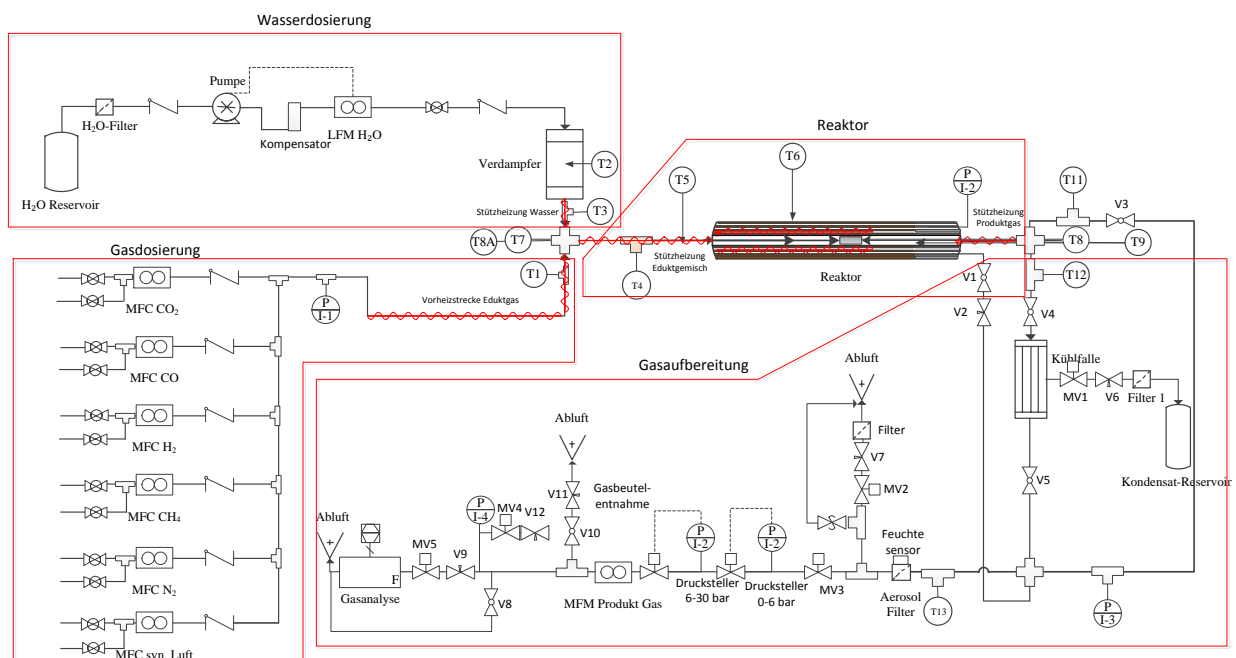


Abbildung 3.2: Anlagenfließbild

Die Gasdosierung erfolgt über Massenflussregler (MFC), wobei die Gase entweder über die Hausanschlüsse oder über Gasflaschen bereitgestellt werden. Die Hausanschlüsse liefern Drücke zwischen 20 und 30 bar, die Gasflaschen Drücke bis 300 bar. Der Vorteil der Gasentnahme über die Hausanschlüsse besteht darin, dass kontinuierlich gearbeitet werden kann und kein Gasflaschenwechsel erforderlich ist. Allerdings kann in der Anlage durch den geringen Vordruck nur ein Druck von ca. 15 bar erreicht werden. Daher müssen bei Versuchen, die höhere Drücke erfordern, Gasflaschen verwendet werden. Für die reverse Wassergas-Shift Reaktion werden als Eduktgase Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid benötigt. Außerdem sind Anschlüsse für Methan und Kohlenstoffmonoxid, sowie Stickstoff und synthetische Luft vorhanden. Methan und Kohlenstoffmonoxid dienen zur Untersuchung von Folge- und Nebenreaktionen. Stickstoff dient als Trägergas und wird zum Spülen der Anlage verwendet. Die synthetische Luft dient zum Abbrennen des Katalysators bei Verkokung. Die für den jeweiligen Versuch erforderlichen Gase werden in der Vorheizstrecke vermischt. Vor dem Einströmen in den Reaktor kann Wasser in Form von Wasserdampf zu dem Gasgemisch zudosiert werden. Dazu wird mittels Hochdruckpumpe Wasser aus einem Wasserreservoir entnommen. Der Flüssigkeitsdurchflussregler (Liquid flow meter, LFM) misst den Massenstrom des Wassers und regelt die Pumpe entsprechend dem eingestellten Sollwert. Durch einen nachgeschalteten Verdampfer wird das Wasser in den gasförmigen Zustand überführt. Die Stützheizung dient dazu Kondensation des Wasserdampfes vor dem Zumischen zu vermeiden. Wasserdampf kann hinzugegeben werden, um Folge- und Nebenreaktionen zu untersuchen und zu beeinflussen. In der weiteren Stützheizstrecke wird das Wasser mit den Gasen vermischt und auf einer Temperatur von 250 °C gehalten. Die Vorheizung bzw. Stützheizung erfolgt mit Hilfe von Heizschnüren, die außen angebracht werden. Im Reaktor werden die Gase bei einer maximalen Temperatur von 900 °C am Katalysator zur Reaktion gebracht. Die Temperaturen werden an verschiedenen signifikanten Stellen mittels Thermoelementen (TE) gemessen. Um Druckdifferenzen in der Anlage festzustellen wurden an unterschiedlichen Stellen Drucksensoren angebracht. Die Drucksensoren p1 und p2 messen die Drücke innerhalb und außerhalb des Quarzglasrohres zur Vermeidung zu großer Druckdifferenzen. Außerdem ist nach dem Reaktor der Drucksensor p3 angebracht, um die Druckdifferenz vor und nach dem Katalysator zu ermitteln. Da die Gasanalyse (GA) nur für Vordrücke bis 300 mbar ausgelegt ist, schließt ein vor der Gasanalyse angebrachtes Magnetventil (Mv 5).

Nach dem Reaktor gelangt das Produktgemisch in eine Kühlfalle und wird dort passiv über die Innenwand der Kühlfalle gekühlt. Das bei der Reaktion gebildete Wasser, sowie der dazugegebene Wasserdampf werden auf diese Weise vom Reaktionsgemisch abgetrennt, da das Wasser in der Kühlfalle kondensiert und dort verbleibt. Mit Hilfe eines

Füllstandsmessers in der Kühlfalle wird der Wasserstand ermittelt und gegebenenfalls über ein Magnetventil Wasser in ein Wasserreservoir abgelassen. Alternativ kann das Produktgemisch über einen Bypass geleitet werden. Auf den Bypass wird beim Abbrennen des Katalysators umgeschaltet, da sich bei der Reaktion entstehendes Kohlenstoffdioxid im Wasser lösen würde und nicht durch die Gasanalyse erfasst werden könnte. Mit einem nachgeschalteten Aerosolfilter wird sichergestellt, dass keine mitgerissenen Tröpfchen nachfolgende Komponenten beschädigen. Zudem ist ein Feuchtigkeitssensor mit einem Magnetventil gekoppelt, welches bei Feuchtigkeit schließt. Danach durchfließt das Gasgemisch zwei Druckregler (EI-Press) für unterschiedliche Druckbereiche (0-6 bar und 6-30 bar). Der Gasstrom wird anschließend von einem Massenflussmesser (MFM) gemessen. Ein Teil des Produktgemisches durchströmt einen Gasanalysator der kontinuierlich die Zusammensetzung bestimmt. Alternativ kann durch Gasbeutelentnahme Produktproben entnommen und mit einem Gaschromatographen (GC) analysiert werden.

3.1.1 Reaktor

Reaktordesign

An den Integralreaktor, der als Doppelrohrwandreaktor ausgelegt ist, sind hinsichtlich Druck und Temperatur besondere Anforderungen gestellt. Vorausgehende experimentelle Untersuchungen zeigten, dass der in der Anlage verbaute Edelstahl eine katalytische Aktivität ab einer Temperatur von 150 °C aufweist. Außerdem wurde festgestellt, dass mit Hilfe von Quarzglas als Rohrreaktor die CO₂-Konvertierung auf ein Minimum reduziert werden kann. Quarzglas ist hochtemperaturbeständig, kann jedoch Drücken bis zu 25 bar nur mit extrem großen Wandstärken standhalten. Eine Beheizung von außen wäre durch den schlechten Wärmeübergang von Quarzglas kaum möglich und auch Edelstahl würde bei 900 °C – 1100 °C dem Druck von 25 bar nicht standhalten. Daraus entwickelte sich das Konzept eines Doppelrohrwandreaktors, wobei die äußere Edelstahlwand druckhaltend ist und durch eine Isolation zu den Heizelementen im Inneren des Reaktors eine Temperatur unterhalb von 250 °C aufweist. Weitere Informationen sind an dieser Stelle dem Praktikumsbericht zu entnehmen [9]. Zur zusätzlichen Kühlung der Edelstahlausenwand ist ein Kühlkreislauf angebracht (s. Kapitel 3.1.3). Die resultierende Temperatur der Reaktorausenswand wird von Thermoelementen erfasst und beläuft sich auf eine Maximaltemperatur von 60 °C. Somit kann mit dem Werkstoff 1.4541 und einer Wandstärke von 3,2 mm die Druckstabilität von 25 bar bei gegebenen Volumen gewährleistet werden. Das Reaktordesign ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

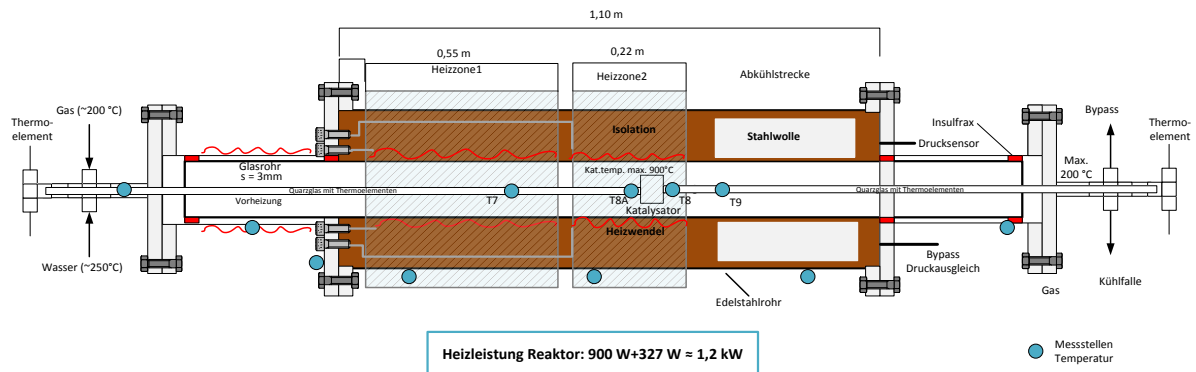


Abbildung 3.3: Reaktordesign im Schnitt

Der Druckausgleich soll zunächst über Diffusion an den Enden des Quarzglasrohres geschaffen werden. Hierbei ist das Glasrohr mit Hochtemperaturklebeband umwickelt. Dieses Konzept wird nach einigen Leerrohrversuchen überarbeitet, da die Konvertierung von CO_2 an der Edelstahlinnenwand in erheblichem Maße stattfand. Der Druckausgleich wird über einen Bypass gewährleistet, der zunächst lediglich zum Spülen des Reaktors geplant war. Das Quarzglas ist mit Hochtemperatursilikon am Ein- und Austritt versehen, wodurch kein Gasaustausch mehr stattfinden kann.

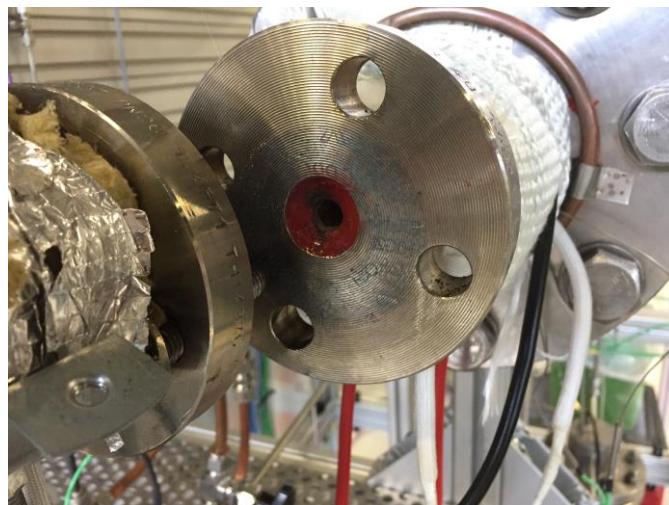


Abbildung 3.4: Mit Hochtemperatursilikon abgedichtetes Quarzglasrohr

Der Vorteil des Bypasses zum Druckausgleich besteht darin, dass kein Gasstrom an der Reaktorinnenwand vorbeigeführt wird und dieser Bypass nur für den Druckausgleich des Gases geöffnet werden muss.

Um das Quarzglasrohr verlaufen zwei Heizwendel, um das Gas auf die erforderliche Temperatur aufzuheizen. Die erste Heizzone wird über die Temperaturmessung des Thermoelements T7 gesteuert, während die zweite Heizzone von dem Thermoelement T8 gesteuert wird. Das TE T8 misst zugleich die Austrittstemperatur nach dem Katalysator. Die

Aufbau der Anlage

Eintrittstemperatur wird von dem TE T8A erfasst. Das TE T9 misst die Temperatur im Bereich der Abkühlstrecke. Diese Thermoelemente werden in passenden Quarzglasrohren in den Reaktor geführt, die an der Spitze zu geschweißt sind, um eine katalytische Reaktion an den Thermoelementen zu verhindern. Auf der Heizwendel ist BTM 1300® angebracht, was zur Hochtemperaturdämmung dient. Im Austrittsbereich wird anstelle von BTM 1300® Stahlwolle verwendet, um Wärme abzuführen und damit die Temperatur des Gases zu senken. Das ist notwendig, um die Austrittstemperatur unterhalb der Reaktionstemperatur von 250 °C zu senken.

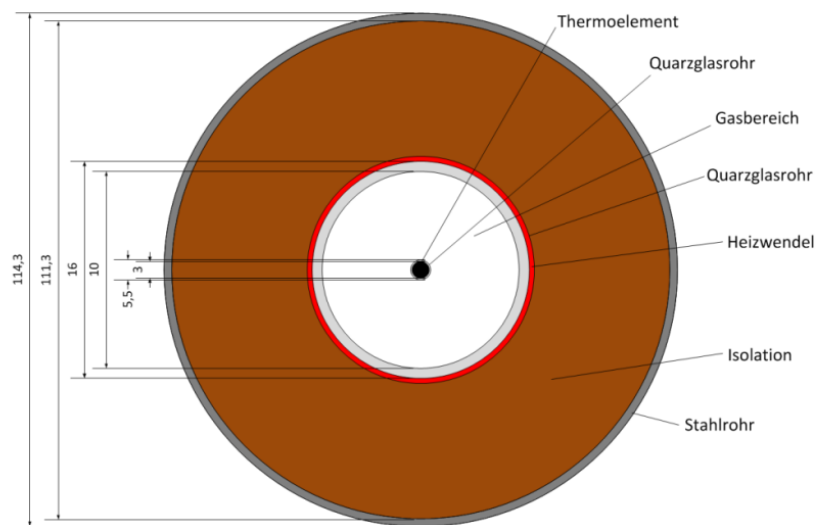


Abbildung 3.5: Reaktor im Querschnitt

Reaktormontage

Der Reaktionsraum des Reaktors ist 110 cm lang. Es gilt die beiden 55 cm und 22 cm langen Heizwendel mittig im Reaktor zu positionieren, sodass die Durchführung des Glasrohres möglich wird. Die Längen der Heizwendeln ergaben sich aus den, während des Praktikums, durchgeführten Berechnungen sowie einer Sicherheitsbeurteilung [9].

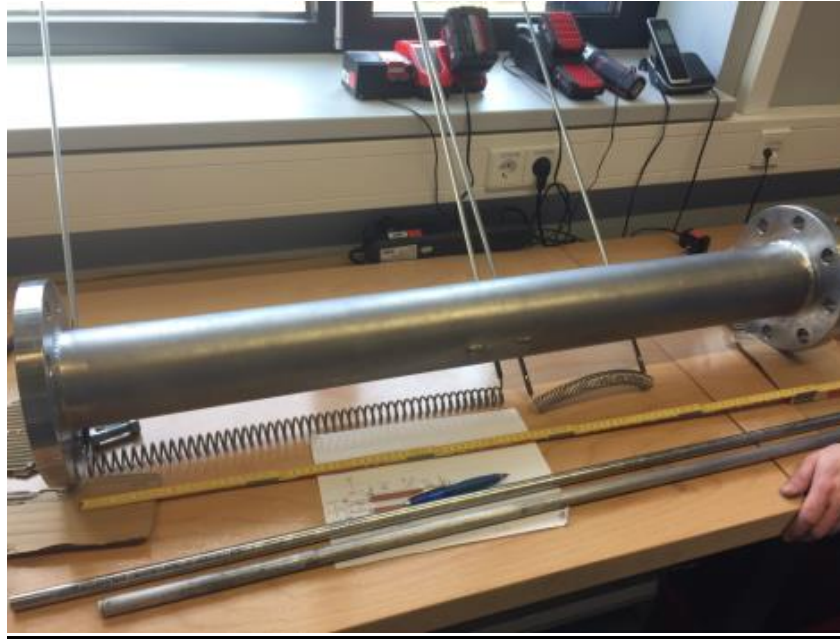


Abbildung 3.6: Reaktor und Heizwendeln

Wie in Abbildung 3.6 zu sehen, sind die Heizwendeln mit Bolzenanschlüssen versehen. Abbildung 3.7 stellt den Stromanschluss der Heizwendeln in Kombination mit der Aderleitungsdurchführung dar.



Abbildung 3.7: An Aderleitungsdurchführungen montierte Heizwendeln

Die hochtemperatur- und druckbeständigen (300 °C, 30 bar) Aderleitungsdurchführungen lassen sich in den Reaktorflansch schrauben und bieten so die Möglichkeit die Heizwendeln

Aufbau der Anlage

mit 40 Ampere zu versorgen. Die Heizwendelansteuerung erfolgt über Gleichstrom, sodass es zu keinem Kurzschluss durch auskondensiertes Wasser kommen kann.

Die genauen Positionen der Heizwendeln sind in cm angegeben und in der Abbildung 3.8 gezeigt. Sie beruhen teils auf baulichen Gründen, wie z.B. der nicht geheizten ersten Zentimeter durch den Stromanschluss. Die Heizzone 1 dient als Vorheizstrecke, für die Reaktionsstrecke (Heizzone 1), in der der Katalysator positioniert wird.

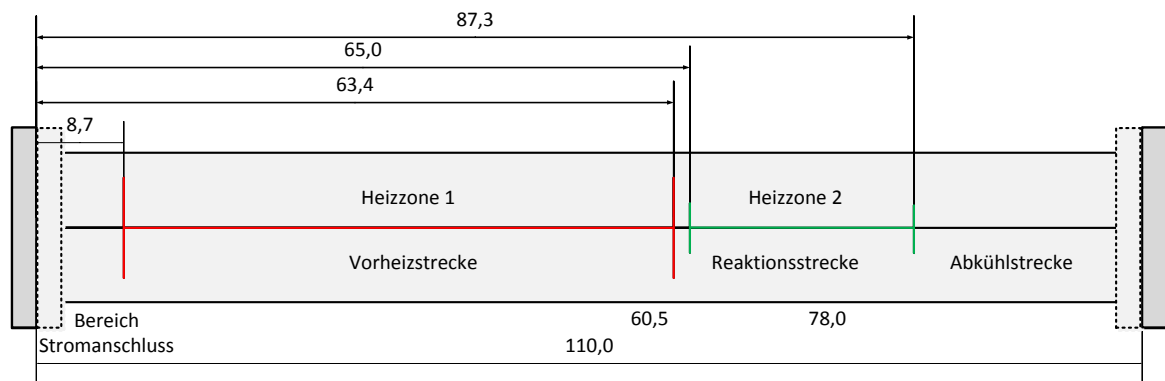


Abbildung 3.8: Heizwendelpositionen im Reaktor, Abmessungen in cm



Abbildung 3.9: Reaktor mit positionierten Heizwendeln

Zur Wärmedämmung nach außen wird der Reaktor mit dem Isolationsmaterial BTM1300® (bis 1300 °C einsetzbar) umwickelt. Die Heizwendeln werden so umwickelt, dass sie mittig und passgenau in den Reaktor eingeschoben werden können.



Abbildung 3.10: Isolationsanbringung um die Heizwendeln

An der Austrittsseite wird der Reaktor anstelle von Isolation mit Stahlwolle aufgefüllt, um die Reaktortemperatur auf deutlich unter 150 °C herabzusetzen, sodass keine ungewollte Reaktion am Edelstahl stattfindet.

3.1.2 Auslegung und Anbringung der Stütz- und Vorheizstrecken

Die Stütz- und Vorheizstrecken dienen, wie in Kapitel 3.1 bereits beschrieben, zur Verhinderung der Wasserkondensation. Die 5 mm breiten Heizschnüre HSQ 900 der Firma Horst besitzen eine Leistung von 170 W/m und sollen im 1 cm Abstand um die zu heizenden Rohre gewickelt werden. Die Berechnungen der notwendigen Heizschnurlängen für das Eduktgas und Wasserdampf werden für 6 mm Edelstahlrohr durchgeführt. Bei verlustfreier Rechnung ergibt sich aus der spiralförmigen Wicklung der Heizschnüre eine eingetragene Leistung pro Rohrlänge von 4,054 W/cm Rohrlänge. Die benötigte Wärmemenge für die Vorheizstrecken lässt sich wie folgt berechnen:

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta\vartheta \quad (3.1)$$

Zur Vereinfachung der Berechnung der Eduktgasstrecke werden ausschließlich die Werte von Stickstoff verwendet, da im Versuch mit unterschiedlichen Eduktgemischen gearbeitet

wird und Stickstoff die höchste Wärmekapazität aller verwendeten Gase besitzt. Die Stoffdaten zur Berechnung der benötigten Wärmeströme bei gegebenen Bedingungen werden hierzu dem VDI-Wärmeatlas [10] entnommen.

Tabelle 3.1: Berechnungsdaten der notwendigen Wärmeströme

	Massenstrom \dot{m} [kg/s]	Wärmekapazität c_p [J/(kg K)]	Eintrittstemperatur ϑ_{in} [°C]	Austrittstemperatur ϑ_{out} [°C]
Eduktgase (N ₂)	4,11E-04	1080	20	250
Wasserdampf	2,78E-05	4180	100	250

Die Mindestlängen der Heizschnüre lassen sich über die notwendigen Wärmeströme und die eingetragene Leistung pro Rohrlänge ermitteln. Die benötigten Wärmeströme und Heizschnurlängen sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

Tabelle 3.2: Berechnete Wärmeströme und Heizschnurlängen

	Wärmestrom \dot{Q} [W]	Heizschnurlänge L [cm]	Heizschnurlänge mit Verlustbeaufschlagung und Aufheizbeschleunigung (Faktor 3) L [cm]
Eduktgase (N ₂)	102,01	25,16	75,48
Wasserdampf	17,42	4,30	12,89

Die Stützheizstrecke für das Gemisch aus Eduktgas und Wasserdampf wird in zwei Heizzonen unterteilt, die über die TE T4 bzw. T5 geregelt werden. Hier werden jeweils 60 cm lange Heizschnüre verbaut, um die Temperatur auf 250 °C zu halten.

Die passenden Heizschnüre werden gewickelt an die Rohre angebracht und mit dem Hochtemperaturklebeband GIB 200 der Firma Horst fixiert und mit Isolationsmaterial versehen.

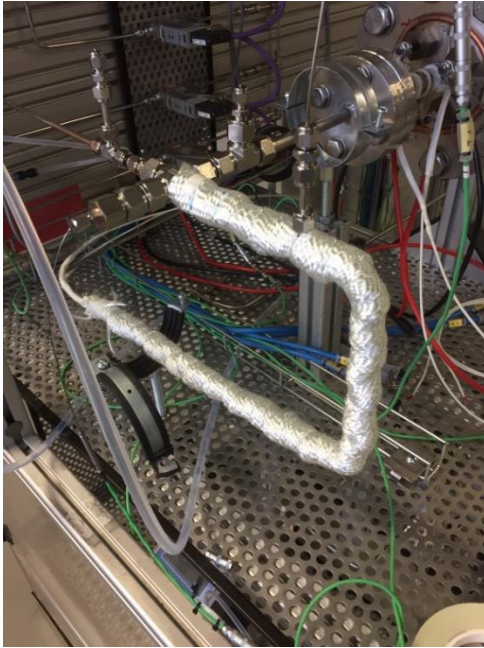


Abbildung 3.11: Teilisolierte Vorheizstrecke



Abbildung 3.12: Isolierte Vorheiz- und Stützheizstrecke

3.1.3 Kühlkreislauf

Die Anlage verfügt über einen Kühlkreislauf, um sowohl das Produktgas abzukühlen, als auch die Temperatur der Reaktorauswand herabzusetzen. Zudem benötigt der Verdampfer eine gewisse Menge an Kühlwasser, um einen pulsationsarmen Betrieb zu gewährleisten.

Der Kühlkreislauf ist als Hausanschluss vorinstalliert und am Teststand angeschlossen. Der Verlauf des Kühlkreislaufes mit den dazugehörigen Komponenten ist in Abb. 3.13 in blau dargestellt.

Aufbau der Anlage

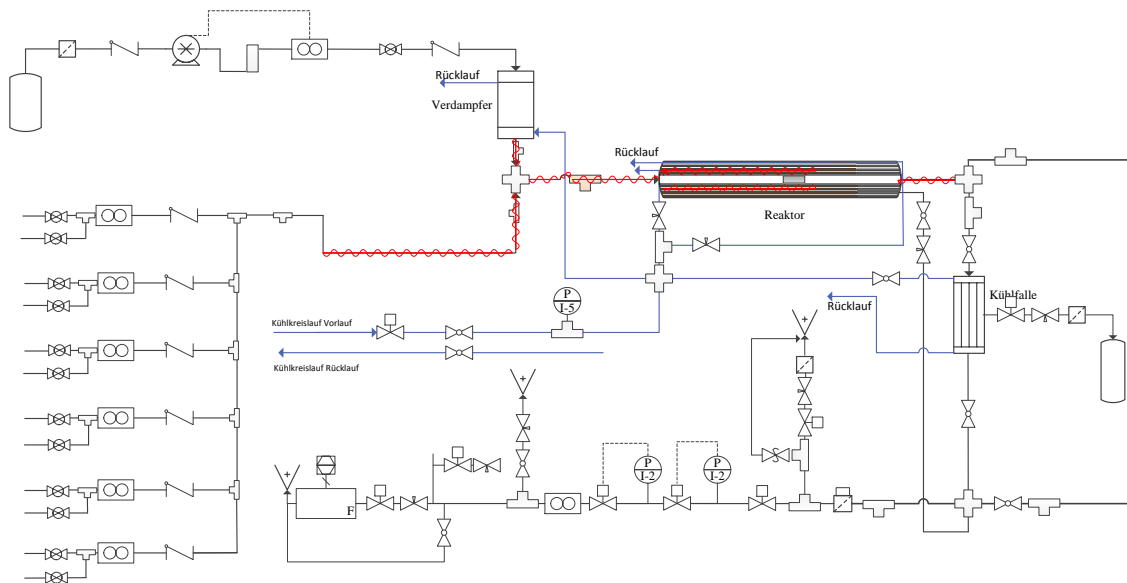


Abbildung 3.13: Fließbild des Kühlkreislaufes

Die Kühlung der Kühlfalle, sowie die Kühlwasserzufuhr für den Verdampfer, erfolgen über einen PFA-Schlauch. Der Reaktor erhält zwei parallel geschaltete Kühlkreisläufe aus 8 mm Kupferrohr, das eine gute Wärmeübertragung sicherstellt. Zur Einhaltung der Maximaltemperatur der Aderleitungsdurchführung (300 °C) ist ein Kupferrohr um die Durchführungen angebracht. Die Befestigung erfolgt mit Hilfe von Blechstreifen, welche mit einem Punktschweißgerät am Reaktorflansch angebracht sind.

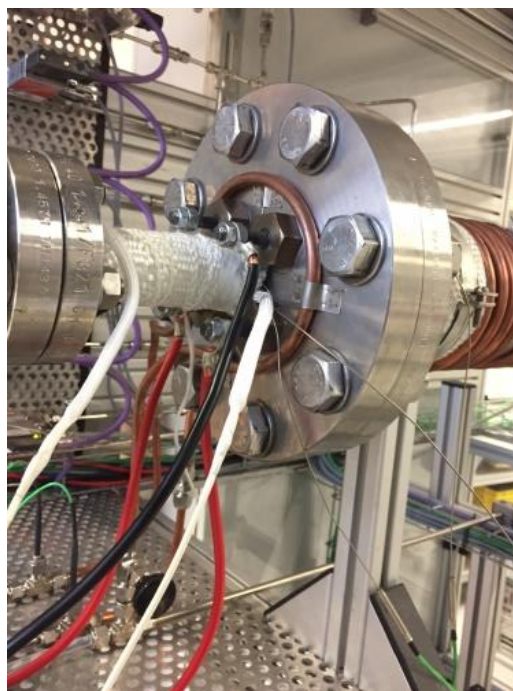


Abbildung 3.14: Kühlung der Aderleitungsdurchführungen

Der Reaktor wird im Gegenstromverfahren gekühlt, wobei auch hier ein 8 mm Kupferrohr verwendet wird. Dieses Rohr ist für eine bestmögliche Wärmeübertragung so gewickelt, dass es eng an der Reaktorauswand anliegt.

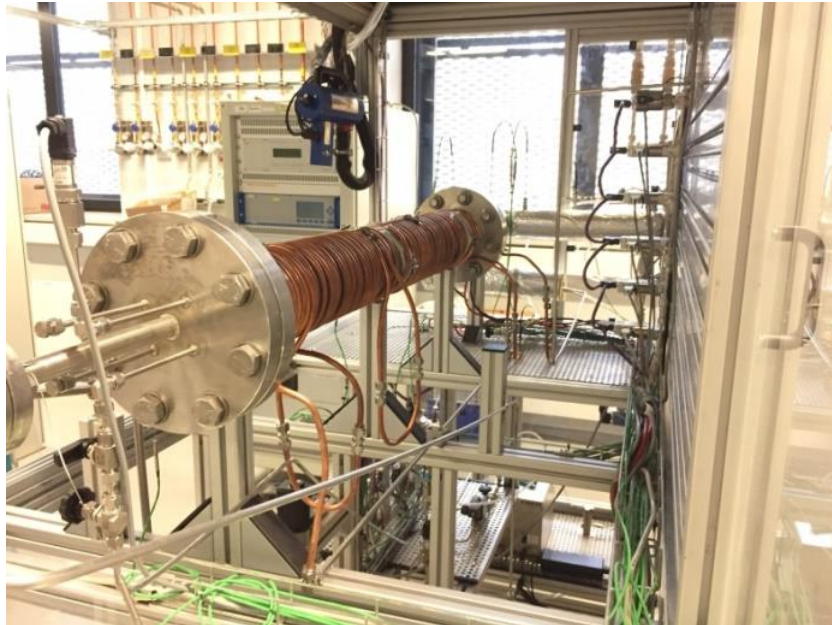


Abbildung 3.15: Kühlung der Reaktorauswand

Zur Einstellung der optimalen Kühlwassermenge verfügt jeder einzelne Kühlkreislauf über einen Kugelhahn oder Nadelventil.

3.2 Speicherprogrammierbare Steuerung

Zur Steuerung und Regelung der Anlage sowie zur Stromversorgung wird ein Schaltschrank mit einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) aufgebaut. Diese wird an dem zuvor angebrachten Rack (Profilschienen) im Schaltschrank befestigt. Der Schaltschrank ist in nachfolgender Abbildung zu sehen. Die Schaltpläne des Schaltschranks sind in Anhang B zu finden.

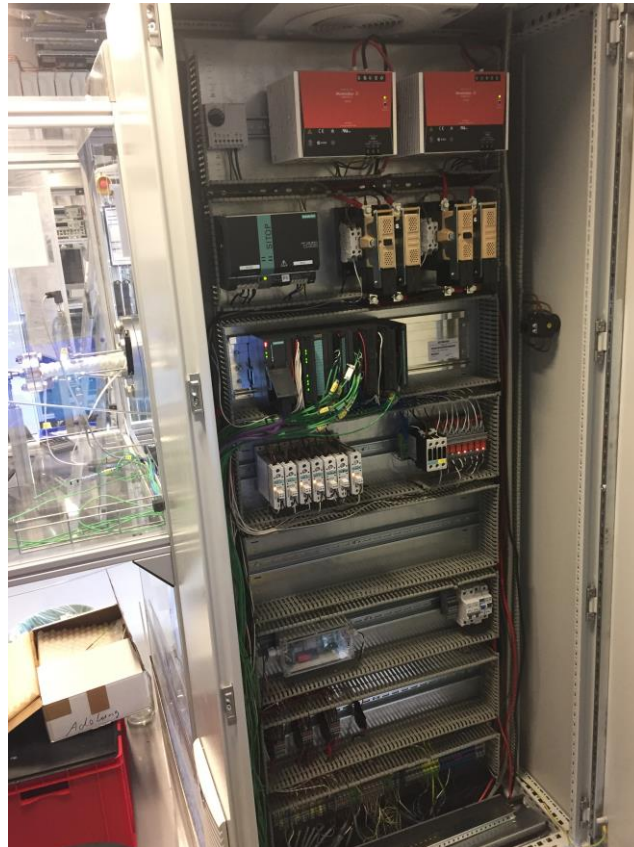


Abbildung 3.16: Schaltschrank des Teststandes

Die verwendete SPS der Firma Siemens vom Typ SIMATIC S7/300 ist modular aufgebaut und besteht aus mehreren Baugruppen. Sie ist mit einem Netzteil und einer CPU ausgestattet und besitzt Baugruppen mit Signalein- und -ausgängen. Diese Baugruppen haben die Aufgabe die Signale für die interne Verarbeitung zur Verfügung zu stellen und mögliche Aktoren über die Ausgangssignale zu steuern. Die binären Signale (1 Bit) arbeiten mit 24 V Spannung. Es gibt zudem analoge Ein- und Ausgangsbaugruppen, die mit einer Datenbreite zwischen 8 und 16 Bit belegt werden können. Zu diesen analogen Baugruppen gehören die Module SIMATIC S7-300 8xTC 16 BIT, die für die Aufnahme der Thermoelemente dienen, und die Module SIMATIC S7-300 8x13 BIT für die Drucktransmitter. Die Verbindung der Programmierschnittstelle und dem PC wird über den Feldbus Profibus (DP) hergestellt. Auch die Ansteuerung und Auswertung der

Massenflussregler und –messer erfolgt über Profibus. In Abb. 3.17 sind die verdrahteten Baugruppen der SPS zu sehen.

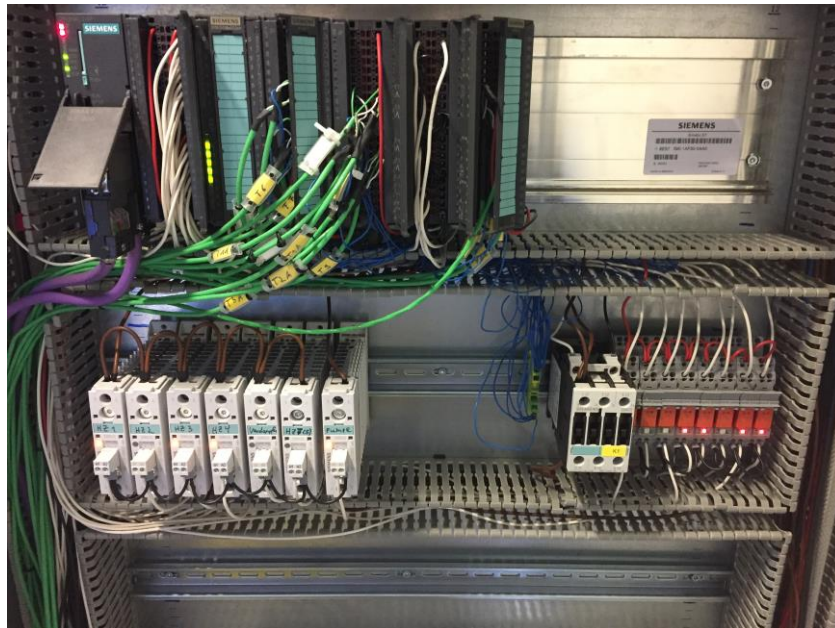


Abbildung 3.17: SPS Baugruppen im Schaltschrank

Mit Hilfe der Software SIMATIC STEP 7 (Siemens) lässt sich die Programmierung der CPU der SPS vornehmen. Bevor die Steuerung in STEP 7 programmiert und in Betrieb genommen werden kann, ist es notwendig die Hardware zu konfigurieren. Zur Hardwarekonfiguration gehört die Auflistung der Stromversorgung, CPU, Baugruppen und Profilschienen. Diese Konfiguration wird in die CPU geladen, da diese wissen muss wie die Baugruppen adressiert und parametrier sind. Die Programmierung erfolgt im Wesentlichen über die grafische Programmiersprache FUP (Funktionsplan).

Die Benutzeroberfläche lässt sich mit der, ebenfalls von Siemens bereitgestellten, Software WinCC erstellen. Diese, mit STEP 7 verknüpfte Software ermöglicht die individuelle Gestaltung der Benutzeroberfläche. Dazu zählt das Fließbild mit bereits vorkonfigurierten Komponenten oder individuell erstellten Fragmenten. Des Weiteren lassen sich über einen Konfigurationsdialog Buttons und Komponenten so programmieren, dass diese zur Steuerung der Anlage dienen oder die Abläufe der Anlage visualisieren. Die für den Teststand erstellte Benutzeroberfläche ist in Ab. 3.18 dargestellt.

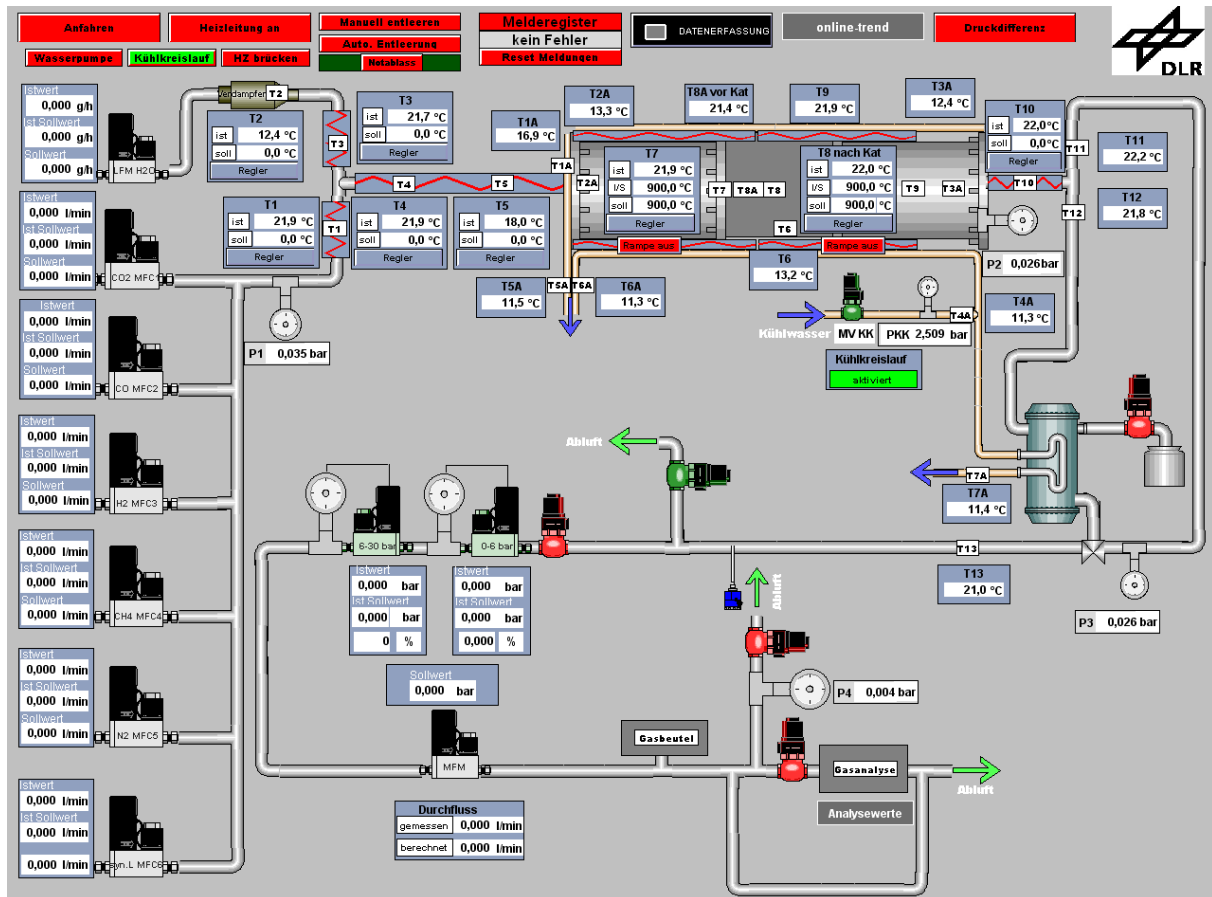


Abbildung 3.18: WinCC Benutzeroberfläche im abgefahrenen Zustand

Nur über die Benutzeroberfläche kann die Anlage fast vollständig bedient werden. Sie kann darüber an- und abgefahren werden, sowie diverse physikalische Messgrößen (Druck, Temperatur, Konzentration und Volumenstrom) angezeigt bzw. eingestellt werden. Über die Datenerfassung können alle erfassten und online gemessenen Daten nach individueller Taktung abgespeichert werden.

3.3 Analyse

Zur Analyse des Produktgases stehen eine online Gasanalyse und ein Gaschromatograph zur Verfügung. Zur Überprüfung der gemessenen Werte des kontinuierlich messenden Analysegerätes können Gasbeutel gezogen werden und diese mit dem Gaschromatographen untersucht werden. Zudem bietet der Gaschromatograph die Analysemöglichkeit von längeren Kohlenwasserstoffen (bis C4).

3.3.1 Online Gasanalyse

Das Gasanalysegerät NGA 2000 MLT der Firmen Emerson und Rosemount Analytical verfügt über die Möglichkeit der kontinuierlichen Messung der Gaszusammensetzung. Das modular aufgebaute Messinstrument ist in der Lage die Konzentrationen von Wasserstoff,

Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Methan und kurzkettigen Kohlenwasserstoffen zu messen. Das Analysegerät ist in nachfolgender Abbildung zu sehen.



Abbildung 3.19: Online Gasanalyse

Die Konzentration von Wasserstoff wird über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) gemessen, während die Bestimmung der anderen Gasanteile über die Infrarot-Absorptions-Messung erfolgt.



Abbildung 3.20: Digitale Konzentrationsanzeige der online Gasanalyse

Die weiteren Anlagenspezifikationen und Kalibrierintervalle sind in Anhang D zu finden.

3.3.2 Offline Gasanalyse

Zur Analyse der diskontinuierlich gezogenen Gasbeutel steht der Gaschromatograph Trace 1310 der Firma Thermo Fisher Scientific zur Verfügung.

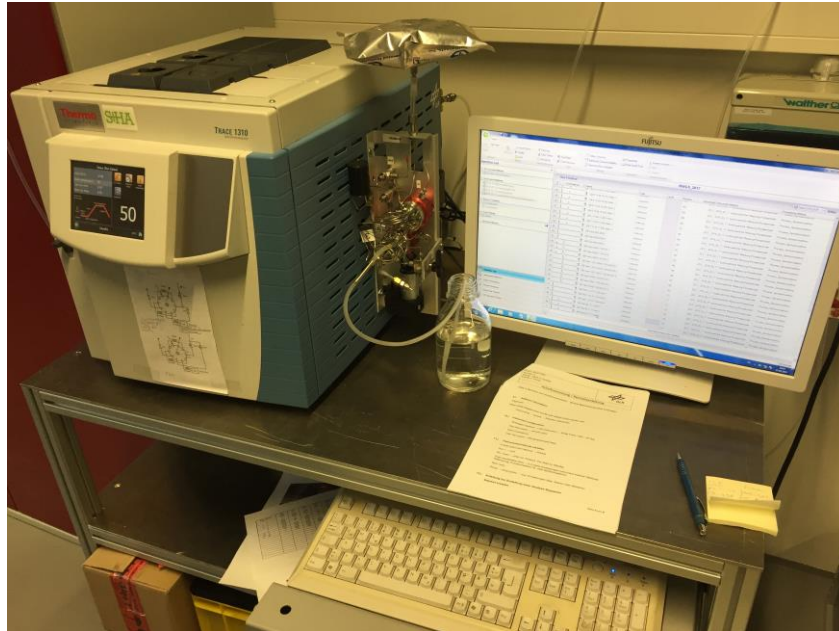


Abbildung 3.21: Offline Gasanalyse von Thermo Fisher Scientific während einer Messung

Der Gaschromatograph besteht aus den drei wesentlichen Bestandteilen: Injektor, Trennsäule und Detektor. Im Injektor wird die Probe durch eine Membranpumpe eingespritzt und durch das Trägergas Argon in die Trennsäule gedrückt. Diese Trennsäule befindet sich im Ofen des GC, der zur präzisen Temperierung dient, um so eine weitgehend vollständige Trennung des Stoffgemisches zu erreichen. Am Ende der Säule befindet sich der Detektor, der ein elektronisches Signal erzeugt, wenn eine Substanz das Trennsystem verlässt. Dieses Signal kann als Peak über die verwendete Software Chromeleon von der Firma Thermo Fisher Scientific detektiert werden. Die Gerätespezifikationen sind in Anhang D zu finden.

Nach der Probenauswertung werden die Gasbeutel an einer Evakuierungsstation mit einer Membranpumpe entleert und mehrfach mit Stickstoff gespült.



Abbildung 3.22: Gasbeutelevakuierungsstation

4 Inbetriebnahme der Anlage

Für einen einwandfreien Betrieb der Anlage, wird eine Testphase vorausgesetzt. In dieser Phase werden Fehler jeglicher Art behoben und die Einstellung der Anlage angepasst und optimiert. In der Betriebsanleitung ist die Bedienung der Anlage, die das An- und Abfahren sowie Sicherheitsvorschriften enthält, dokumentiert.

4.1 Drucktest

Für die Überprüfung auf Dichtigkeit wird die Anlage mit Stickstoff und Wasserstoff (5:1) auf ihren Betriebsdruck von 25 bar gebracht. Die Zufuhr der Gase wird über die MFCs abgestellt und der Druckabfall über einen längeren Zeitraum betrachtet.

Erste Betrachtungen lieferten einen so signifikanten Druckverlust, dass alle Verschraubungen nachgezogen werden mussten. In nächster Instanz können mit Hilfe eines Gasdetektors, der bei der Detektion von Wasserstoff bereits im ppm-Bereich anspricht und mit Leckagespray weitere Undichtigkeiten gefunden werden.

Zur Ermittlung der Leckagerate ist das Gesamtvolumen der unter Druck stehenden Anlage notwendig. Dieses wird mit Hilfe der erstellten CAD-Zeichnungen und der Vermessung der

Inbetriebnahme der Anlage

Rohre und Anbauteile ermittelt und ergibt 15,11 Liter. Über einen Zeitraum von drei Stunden wird der Druck betrachtet, welcher von 25,0 bar auf 24,7 bar sinkt. Daraus ergibt sich der Druckverlust pro Stunde zu $\Delta p = 233 \frac{\text{mbar}}{\text{std}}$. Die Leckagerate lässt sich mit nachfolgender Gleichung ermitteln:

$$\text{Leckagerate} = \frac{V_{\text{Anlage}}}{1 \text{ Atm}} * (p_1 - p_2) \quad (4.1)$$

$$\text{Leckagerate} = 3,53 \frac{\text{l}}{\text{std}}$$

Die Leckagerate ist in einer akzeptablen Größenordnung. Der Verlust liegt bei einem Volumenstrom von 20 l/min bei unter 0,3 %.

4.2 Sicherheitsfunktionen und Einstellungen der Anlage

Um die Sicherheit der Anlage zu gewährleisten, sind diverse Sicherheitsfunktionen mit Hilfe der SPS-Steuerung vorgesehen. Diese Sicherheitsfunktionen können entweder die Anlage abfahren, die Heizungen ausschalten oder die Gaszufuhr stoppen. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass Magnetventile schließen bzw. öffnen, um so die Anlage oder Bauteilgruppen zu schützen. Die jeweiligen Fehler werden im Melderegister angezeigt und können zurückgesetzt werden. In Abb. 4.1 sind die möglichen Fehlermeldungen dargestellt.

	Nummer	Klasse	Art	Priorität	Meldevariable	Meldebit	Zustandsvariable	Zustandsbit	Meldetext	Infotext	Parameter	Quittiervariable
2	Warnung	Fehler	0	0	M_VGL_P1_P2	0	0	0	P1 <> P2 > 200mbar	nicht gesetzt	gesetzt	Quittierung
4	Warnung	Fehler	0	0	M_VGL_P1_P3	0	0	0	P1 <> P3 > 500mbar	nicht gesetzt	gesetzt	Quittierung
5	Warnung	Fehler	0	0	M_P1_gr_27bar	0	0	0	P1 > 27,5bar	nicht gesetzt	gesetzt	Quittierung
6	Warnung	Fehler	0	0	M_P3_gr_27bar	0	0	0	P3 > 27,5bar	nicht gesetzt	gesetzt	Quittierung
7	Warnung	Fehler	0	0	M_Heizung_Gasfluss_Fehler	0	0	0	Gasflussfehler	nicht gesetzt	gesetzt	Quittierung
8	Warnung	Fehler	0	0	M_Emerson_P_gr_150mbar	0	0	0	GA P > 150mbar	nicht gesetzt	gesetzt	Quittierung
9	Warnung	Fehler	0	0	M_P5_kl_200mbar	0	0	0	KK Ausfall	nicht gesetzt	gesetzt	Quittierung
10	Warnung	Fehler	0	0	M_Notausknopf	0	0	0	Notausknopf	nicht gesetzt	gesetzt	Quittierung
11	Warnung	Fehler	0	0	M_Tro_Lauf	0	0	0	Trockenlauf	nicht gesetzt	gesetzt	Quittierung
12	Warnung	Fehler	0	0	M_Feuchtesensor	0	0	0	Feuchtesensor	nicht gesetzt	gesetzt	Quittierung
13	Warnung	Fehler	0	0	M_Wanne_Leckage	0	0	0	Wanne_Leckage	nicht gesetzt	gesetzt	Quittierung
14	Warnung	Fehler	0	0		0	0	0		nicht gesetzt	gesetzt	

Abbildung 4.1: Melderegister WinCC

In Anhang C ist die Programmierung einiger Notausbedingungen zu finden. Für die Realisierung dieser Funktionen sind diverse Sensoren wie Drucktransmitter und Feuchtigkeitssensoren notwendig.

Ein Überdruckventil ist aus Sicherheitsgründen in der Anlage verbaut, welches bei einem Druck größer 27 bar mechanisch geöffnet wird. Dieses Überdruckventil lässt sich manuell über die Einschraubtiefe und somit über die Federspannung einstellen.

Die online Gasanalyse benötigt für die Messung der Produktgaskonzentration einen Volumenstrom zwischen 40 und 60 l/h, wobei der Vordruck nicht über 300 mbar steigen darf. Bei einem Druck größer 300 mbar öffnet sich das Magnetventil zur Abluft, während das Magnetventil zur Gasanalyse schließt. Die Einstellung des Kugelhahns zur Abluft bzw. des Nadelventils zur Gasanalyse richtet sich nach dem Gesamtvolumenstrom, da die Gasanalyse einen ständig konstanten Volumenstrom benötigt. Eine Feinjustierung des Volumenstroms ist zusätzlich an der Gasanalyse selbst noch möglich.



Abbildung 4.2: Feinjustierung des Durchflusses an der Gasanalyse

Des Weiteren müssen die Regelungen der Heizwendeln und Heizschnüre für die Vorheizstrecke eingestellt werden, die mit Hilfe eines Proportional-Integral-Differential-Regler (PID-Regler) geregelt werden. Dieser Regler ist in Step7 programmiert und muss für eine exakte Regelung die notwendigen Parameter erhalten. Die Regler für die Reaktorheizung sollen im Bereich von 700-900°C und einem Volumenstrom von 1-20 l/min und für die Vorheizung bei Temperaturen von 240 bzw. 250°C regeln können. Dabei wird die Temperatur (Istwert) über ein Thermoelement erfasst und mit der in WinCC eingegebenen Solltemperatur (Sollwert) verglichen und bei Abweichung (Regelabweichung) über Anpassung der Stellgröße die Regeldifferenz minimiert. Im Idealfall entspricht dann der Sollwert dem Istwert.

In nachstehender Abbildung ist ein Blockschaltbild eines solchen Standardregelkreises dargestellt. Dabei entspricht die Führungsgröße dem Sollwert und die Regelgröße dem Istwert.

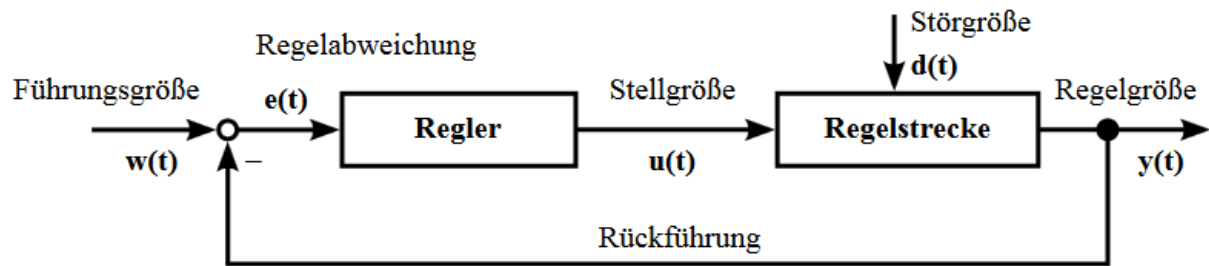


Abbildung 4.3: Blockschaltbild eines Standardregelkreises

Wie in der vorherigen Abbildung zu sehen, besteht der Regelkreis aus dem Regler, der Regelstrecke und einer negativen Rückführung y auf den Regler. Die Eingangsgröße des Reglers entspricht der Regelabweichung $e = w - y$. Die ständig veränderliche Stellgröße u , die vom Regler ermittelt und von seinen Parametern abhängig ist, wirkt auf die Regelstrecke ein, sodass die Regelabweichung minimal wird. [11]

Der Vorteil des PID-Reglers gegenüber anderen Reglern besteht im schnellen und genauen Regelverhalten durch den D und I Anteil.

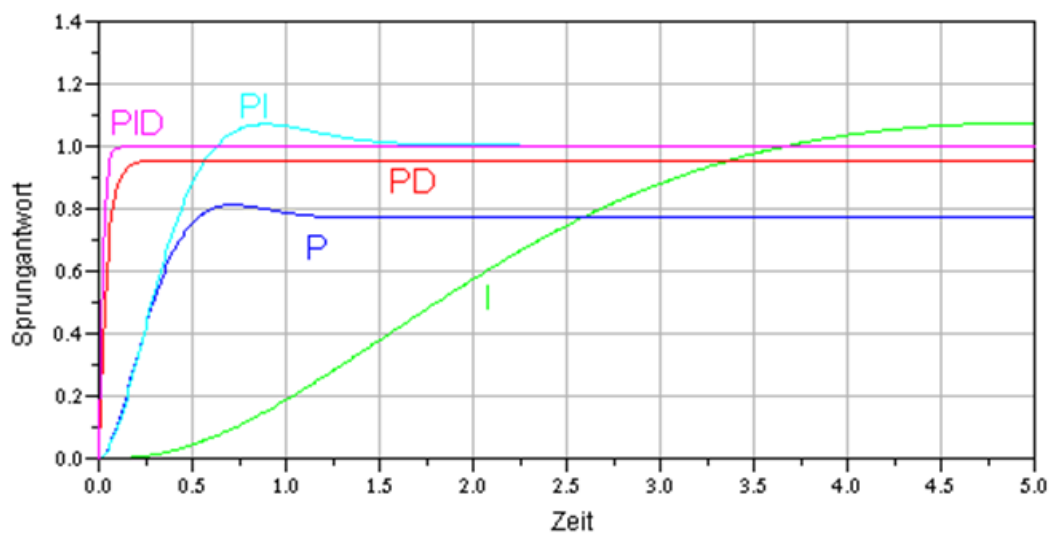


Abbildung 4.4: Regelverhalten unterschiedlicher Regler [12]

Die Parametereinstellung eines Reglers kann über das Wendetangentenverfahren erfolgen, wobei bei diesem Verfahren die Sprungantwort aufgenommen wird und über die Verzugszeit T_u und die Ausgleichszeit T_g eine Wendetangente bestimmt werden kann.

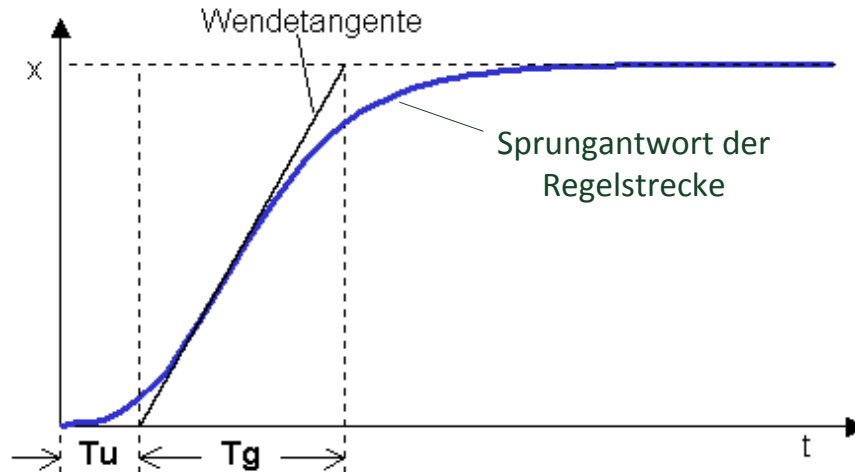


Abbildung 4.5: Sprungantwort der Regelstrecke

In WinCC kann über die Regler Selbstoptimierung eine solche Regelparameteranpassung über das Wendetangentenverfahren automatisch erfolgen. Der Stellwert und Temperaturverlauf ist in nachfolgender Grafik zu sehen.

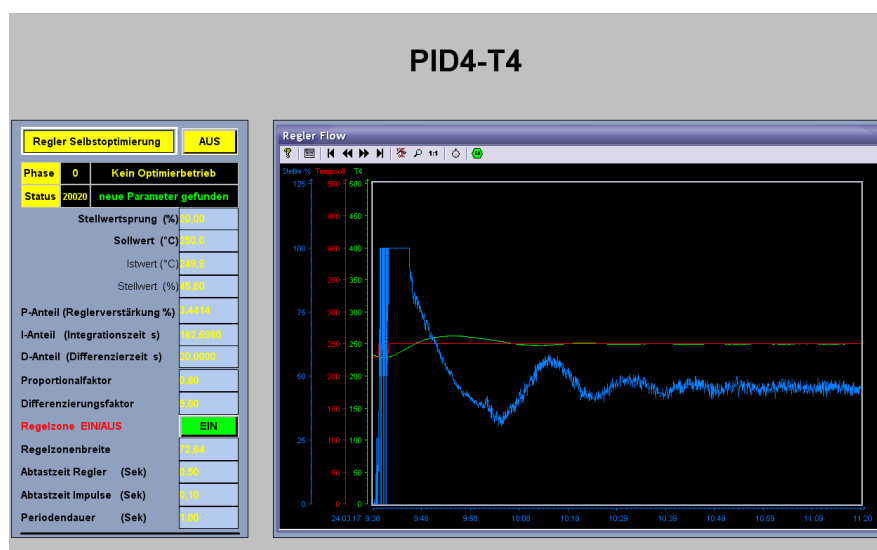


Abbildung 4.6: Parameteranpassung über die Regler Selbstoptimierung für den PID-Regler4 – T4

Die gefundenen Parameter P, I, D-Anteil und sowie Faktoren und Zeiten können gegebenenfalls manuell angepasst werden. Dies kann sinnvoll sein, um in einem breiten Volumenstrombereich die Temperatur exakt regeln zu können.

Nachdem die Selbstoptimierung die Parameter bestimmt hat, regelt der Stellwert die Temperatur (Istwert) so, dass sie der Solltemperatur entspricht.

Beim Anfahren der Anlage ist darauf zu achten die Rampen der Reaktorheizung einzuschalten (s. Kapitel 4.3). Diese dient dazu, die Soll-Temperatur im Reaktor

kontinuierlich und nicht zu schnell zu erhöhen, um ein Springen des Glasrohres zu vermeiden. Zudem können sich die Schütze der Heizungsregelung durch Verschmelzen bei dauerhaftem Anziehen festsetzen. Beim Aktivieren dieser Funktion wird die Heizung gezielt gepulst und der Temperaturanstieg pro Zeiteinheit ist über die Programmierung festgelegt.

4.3 Betrieb des Teststandes

Für den ordnungsgemäßen Betrieb des Teststandes wird eine Betriebsanleitung verfasst, in der das An- und Abfahren, sowie Sicherheitsvorkehrungen beschrieben sind. Der Teststand lässt sich wie nachfolgend beschrieben in Betrieb nehmen. Die Buttons und Einstellungsmöglichkeiten sind auch in Abb. 3.18 dargestellt.

Die Bedienung ist entweder manuell an der Anlage oder in WinCC vorzunehmen.

Betriebsanleitung

Sicherheitsvorkehrungen:

- Anlage
 - Sicherstellen, dass die Kugelhähne für den Kühlkreislauf geöffnet sind
 - Bypass für Druckausgleich bei jeder Druckänderung mit Ventil V1 öffnen (Gefahr, dass das Glasrohr Schaden nimmt)
 - Zum Spülen des Reaktors Bypass für Druckausgleich mit Ventil V1 öffnen (Gefahr der Knallgasreaktion durch Kontakt von H_2 und O_2)
 - Für Abbrennen auf Bypass stellen
 - Dazu zeitgleich vor und nach der Kühlfalle die Kugelhähne V4 und V5 schließen und Ventil V3 (Gefahr, dass Wasser aus der Kühlfalle zurückgedrückt wird).
- WinCC
 - Rampe 1 und 2 der Reaktorheizung aktivieren und während des Aufheizens aktiviert lassen (Gefahr, dass das Glasrohr Schaden nimmt)

Anfahren der Anlage:

- Anlage
 - Bypass für Druckausgleich öffnen (V1)
 - Ventil V8 zur Abluft komplett öffnen
- WinCC
 - Anfahren drücken
 - Kühlkreislauf Button drücken, dadurch bleibt der Kühlkreislauf dauerhaft aktiviert
- Anlage
 - Ventil für Stickstoff der Wandentnahme an der Rückseite der Anlage öffnen (Wichtig: immer nur ein Ventil öffnen: Wandentnahme oder Gasflasche)
- WinCC
 - Druck des Druckstellers auf 14 bar stellen
 - Stickstoff MFC auf zunächst 5 l/min stellen, so bald 2 bar Druck aufgebaut sind langsam Volumenstrom bis 15 – 19 l/min stellen (Druckdifferenz beachten, max. 200 mbar)
 - Sobald der Druck von 14 bar erreicht ist, Heizungen mit folgenden Sollwerten einschalten und die Rampe 1 und 2 aktivieren:

- T1 = 250 °C Vorheizung Eduktgas
 - T2 = 240 °C Verdampfer (wenn Wasserzufuhr aktiviert werden soll)
 - T3 = 250 °C Stützheizung Wasser (wenn Wasserzufuhr aktiviert werden soll)
 - T4 = 250 °C Stützheizung Mischstrecke
 - T5 = 240 °C Stützheizung Mischstrecke
 - T7 = 900 °C Reaktor Heizwendel 1
 - T8 = 900 °C Reaktor Heizwendel 2
- Anlage • Sobald die Temperaturen erreicht sind:
- Ventil Stickstoff Wandentnahme zudrehen und Ventil Stickstoff Gasflasche (zeitgleich) öffnen
- WinCC
- Rampe 1 und 2 deaktivieren
 - Druck auf 25 bar einstellen
 - Kurz bevor 25 bar erreicht sind, Stickstoff MFC auf max. 10 l/min stellen
- Anlage • Sobald 25 bar erreicht sind, kann der Bypass für den Druckausgleich geschlossen werden
- WinCC • Datenerfassung einschalten:
- Datenerfassung anklicken
 - Dateinamen vergeben und Messzyklus einstellen
 - Datenaufzeichnung starten
- Anlage • Ventil V8 zur Abluft soweit schließen, sodass die online Gasanalyse 40-60 l/h erhält
- Das weitere Vorgehen ist versuchsabhängig (je nach Gesamtvolumenstrom Ventil zur Abluft regulieren)
- Nachfolgende Abbildung zeigt die Benutzeroberfläche in WinCC. Dabei lassen sich folgende Parameter einstellen:
- Volumenströme Eduktgase
 - Massenstrom Wasser
 - Temperaturen
 - Druck
- Der genaue Arbeitsbereich der Anlage ist in der Anlagenspezifikation zu finden

Abfahren:

- WinCC • Messwerterfassung ausschalten
- Anlage • Stickstoffvolumenstrom auf max. 10 l/min stellen
- WinCC • Heizung ausschalten
- Anlage • Bypass für Druckausgleich mit Ventil V1 öffnen
- WinCC • Abfahren drücken und Druck (erst dann) auf 0 bar stellen
- Sobald die Anlage drucklos ist (s. p1), Anlage erneut anfahren
 - MFC Stickstoff auf 1 - 2 l/min stellen, bis die Anlage abgekühlt ist
 - Abfahren drücken

5 Vorversuche

Um die exakte Durchführung der Versuche zu gewährleisten, müssen im Vorfeld diverse Vorversuche durchgeführt werden. Dazu zählt die Überprüfung möglicher CO-Bildung durch Wandkatalyse bzw. durch Gasphasenreaktion. Des Weiteren wird der Einfluss auf die CO-Bildung des Trägermaterials eines Keramik-katalysators untersucht. Die Aufzeichnung eines Temperaturprofils über die Länge des Reaktors dient zur Bestimmung der Katalysatorposition, wobei die Temperaturstabilität im Katalysatorbereich bei unterschiedlichen Volumenströmen gewährleistet sein muss. Zudem soll durch verschiedene Aufbauvarianten mit Thermoelementen unterschiedlicher Durchmesser, der optimale Aufbau hinsichtlich Regelverhalten und Versuchsdurchführung ermittelt werden.

Für die Vorversuche werden die gleichen Betriebsbedingungen gewählt, bei denen später die Katalysatorversuche gefahren werden. Die Untersuchungen finden im Temperaturbereich zwischen 700 °C und 900 °C, sowie bei Drücken bis 25 bar statt. Die Konzentrationen des Produktgases werden mit der online Gasanalyse und dem Gaschromatographen erfasst.

5.1 Temperaturprofil

Die Katalysatorposition muss so gewählt werden, dass in diesem Reaktorbereich die vorgegebene Temperatur über die Katalysatorlänge konstant bleibt. Für spätere kinetische Untersuchungen würde sich ein Temperaturgradient über die Katalysatorlänge nachteilig auswirken, da die Temperatur wesentlichen Einfluss auf die Kinetik hat.

Für die optimale Platzierung des Katalysators wird ein Temperaturprofil über die Reaktorlänge mit zwei unterschiedlichen Aufbauvarianten aufgenommen, welche sich in den Durchmessern der verwendeten Thermoelemente und Quarzglasrohren unterscheiden. Zur Verfügung stehen folgende zwei Aufbauvarianten:

Tabelle 5.1: Aufbauvariante a) und b)

	Variante a)	Variante b)
TE T7/ TE T8	1 mm	0,5 mm
Quarzglasrohr	AD 5,5 mm, ID 3,5 mm	AD 3,5 mm, ID 1,5 mm

Der Aufbau wird für beide Varianten wie in der schematischen Darstellung 5.1 zusehen, durchgeführt.

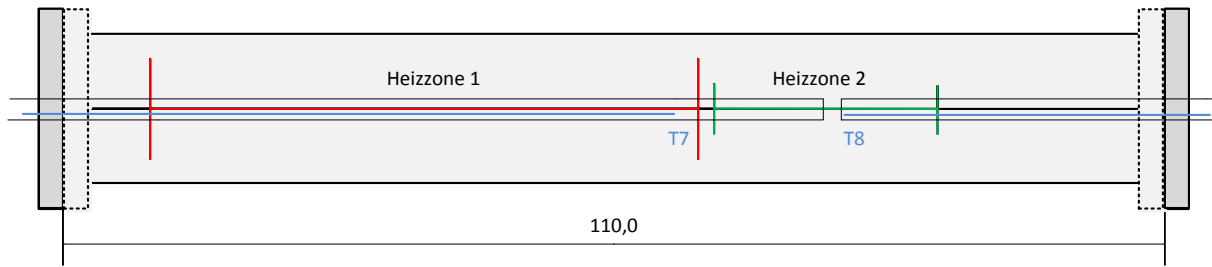


Abbildung 5.1: Aufbauvariante a) und b): Schematische Darstellung der Thermoelemente und Glasrohre im Reaktor

Im Anhang E sind die Aufbauvarianten und die Einbauweise der Thermoelemente sowie Glasrohre nochmals im Detail beschrieben.

Die Reaktortemperatur wird von den Thermoelementen T7 (Heizzone 1) und T8 (Heizzone 2) geregelt und mit dem Thermoelement T9 (2 mm auf 1 mm verjüngt) aufgezeichnet. Die Aufnahme des Temperaturprofils erfolgt bei 25 bar und einer Solltemperatur des Reaktors von 900 °C und einer Vorheiztemperatur von 250 °C. Zudem wird bei einem Volumenstrom von 1 bis 20 l/min Stickstoff gearbeitet. Die Aufnahme wird mit den verschiedenen Aufbauten durchgeführt und jeweils wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Werte zu prüfen.

Das Thermoelement T9 für die Erfassung der Temperaturen wird von links bis zur maximalen Länge von 81 cm in den Reaktor geführt und für die Aufnahme des Profils schrittweise herausgezogen. Die Neupositionierung des TE erfolgt nachdem eine konstante Temperatur angezeigt wird.

5.2 Leerrohrversuche

Leerrohrversuche zur Bestimmung der ungewollten Kohlenstoffdioxidkonvertierung sind für die Auswertung weiterer Katalysatorversuche erforderlich. Durch die Zugabe von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid, jedoch ohne Katalysator, soll der CO_2 -Umsatz bestimmt werden. Dieser Umsatz kann durch die katalytische Wirkung des verbauten Edelstahls und durch Gasphasenreaktion stattfinden. Der CO_2 -Umsatz bei diesen Leerrohrversuchen soll dabei unter 2 % liegen.

Für diese Inertversuche werden mehrere Tests mit unterschiedlichen Parametern gefahren. Es soll der Einfluss von Konzentration, Temperatur und Druck sowie Volumenstrom ermittelt werden. Die Überprüfung auf Kohlenstoffmonoxidbildung geschieht mittels Online Gasanalyse und Gaschromatographen.

Das Wasserstoff-Kohlenstoffdioxid-Verhältnis beträgt 2:1 bzw. 3:1, da in vorangegangenen Arbeiten mit diesem Verhältnis gearbeitet wurde und die Werte sich so besser vergleichen lassen. Zudem sollen bei diesem Verhältnis die Katalysatorversuche durchgeführt werden. Des Weiteren wird die Verdünnung mit Stickstoff variiert, sowie Drücke zwischen 0 und 25 bar gefahren. Auch der Einfluss der Vorheizstrecke wird bewertet. Die gemessenen Werte sollen durch Referenzmessungen bestätigt werden. Die genaue Versuchsmatrix für diese Inertversuche ist im Kapitel 8 zu finden. Die Leerrohrversuche werden sowohl mit der Aufbauvariante a) (1 mm TE) als auch der Variante b) (0,5 mm TE) durchgeführt (s. Kapitel 5.1).

6 Katalysatorversuche

Um die Einwirkung des Trägermaterials auf die Reaktion zu beurteilen, wird ein undotierter Katalysator, der im Weiteren als Inertkatalysator bezeichnet wird, verbaut. Hierbei handelt es sich um einen wabenförmigen monolithischen Keramik-katalysator, welcher gegebenenfalls vor den dotierten Katalysator gesetzt werden kann, um das Anströmverhalten zu verbessern.



Abbildung 6.1: Undotierter Keramik-katalysator

Dieser Inertkatalysator besitzt eine Länge von knapp 4 cm und einen Durchmesser von etwas unter 10 mm und ist in Abb. 6.2 und 6.3 zu sehen.



Abbildung 6.2: Längenbestimmung des undotierten Katalysators



Abbildung 6.3: Durchmesserbestimmung des undotierten Katalysators

Katalysatorversuche

Der Katalysator wird mit Insulfraxpapier® umwickelt, welches mit Hochtemperaturklebeband fixiert wird. Durch diese Umwicklung kann der Katalysator gepresst in den Reaktor eingeschoben werden.

Der für die Untersuchung der rWGS eingesetzte Edelmetall-Katalysator der Firma Johnson Matthey ist in Abb. 6.4 zu sehen.



Abbildung 6.4: Verwendeter Edelmetall-Katalysator

Der Katalysator stammt aus der alten Anlage zur Untersuchung der rWGS, an welcher Versuche bei 1,5 bar durchgeführt werden konnten. Dieser Katalysator wird für die Versuche verwendet, um auf Werte früherer Messungen bei 1,5 bar zurückgreifen zu können. Die Versuche sollen sowohl bei 1,5 bar durchgeführt werden, um die gemessenen Werte zu validieren, als auch bei 25 bar, um den Druckeinfluss zu untersuchen. Als Messgröße dient der CO₂-Umsatz.

Der Katalysator besteht aus dem Trägermaterial γ -Al₂O₃ (Keramik) und ist dotiert mit einem Washcoat aus Platin (Pt), Palladium (Pd) und Rhodium (Rh). Bei dem Katalysator handelt es sich um einen monolithischen wabenförmigen Katalysator, der 21 Kanäle mit einer Kanalbreite von etwas unter einem Millimeter aufweist. Vor dem Einbau in den Reaktor wird der Katalysator erneut vermessen.



Abbildung 6.5: Längenbestimmung des Katalysators



Abbildung 6.6: Durchmesserbestimmung des Katalysators

Um die exakte Position des Katalysators während eines Versuches zu gewährleisten, wird der Katalysator mit einer Katalysatorlagermatte (Interam®) umwickelt und mit Hochtemperaturklebeband fixiert. In Abb. 6.7 ist der umwickelte Katalysator in einem Testrohr zu sehen.

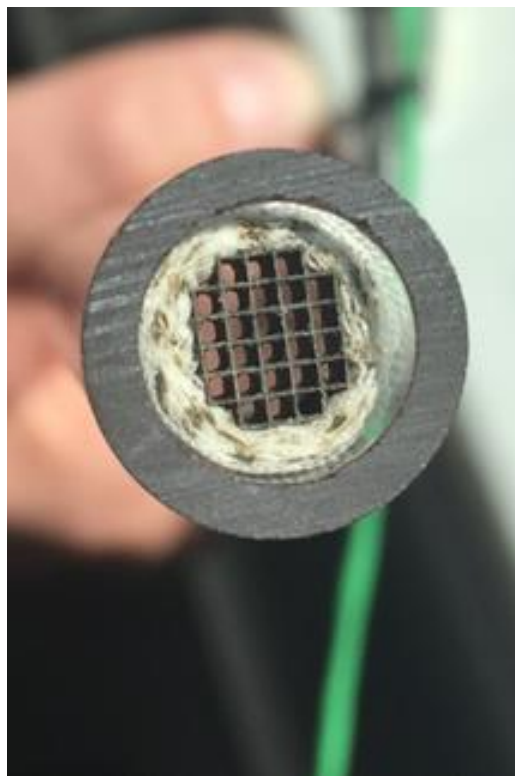


Abbildung 6.7: Katalysator im Testrohr

Der Katalysator wird nun im Bereich von 77,5 – 78 cm Reaktorlänge positioniert und die Lage mit einer Teleskopkamera überprüft.

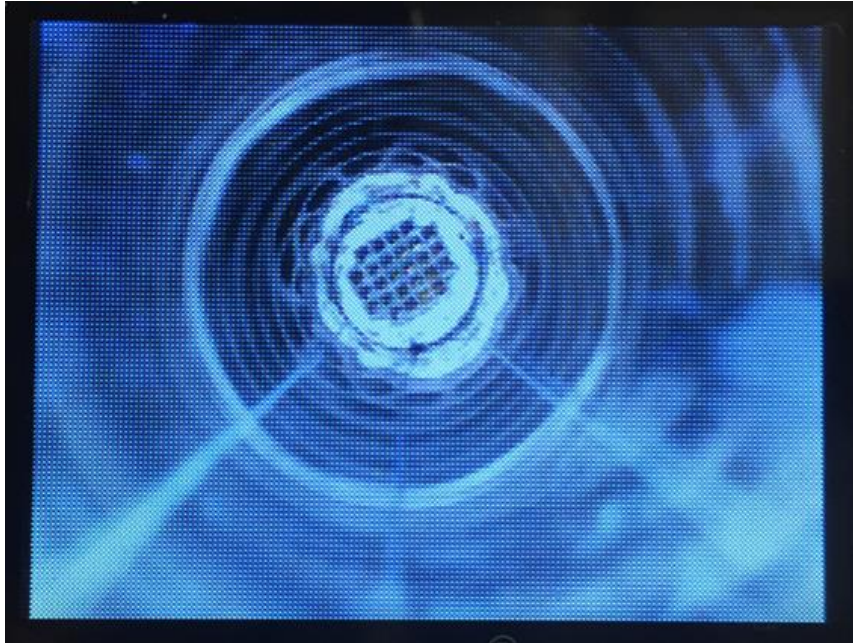


Abbildung 6.8: Mit Teleskopkamera aufgenommener Katalysator im Reaktor

Abbildung 6.9 zeigt die Aufbauvariante a) mit dem zusätzlich verbauten Thermoelement T8A zur Erfassung der Katalysatoreintrittstemperatur und dem Thermoelement T9, welches die Temperatur im Bereich der Abkühlstrecke ermittelt.

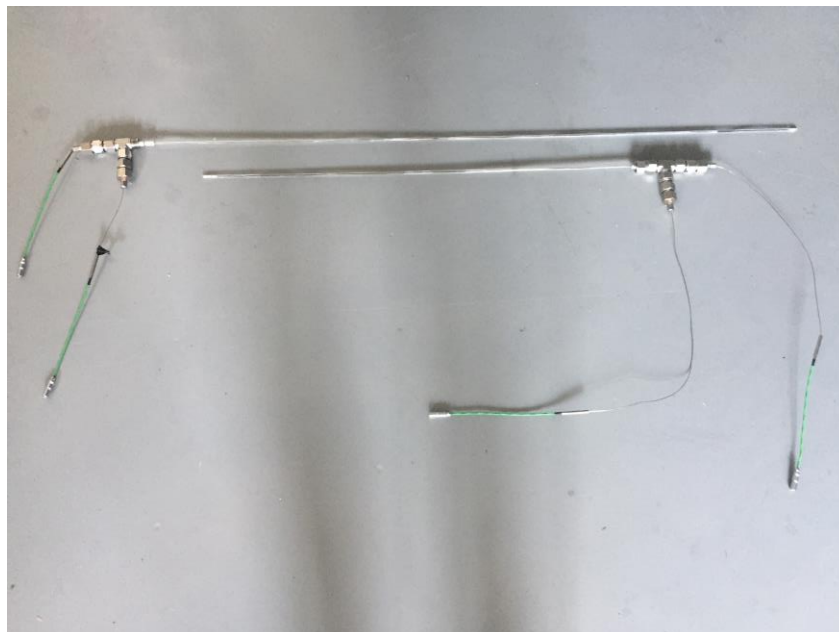


Abbildung 6.9: Variante a) T7, T8A und T8, T9 jeweils in Quarzglasrohren

7 Fehlerbetrachtung

Eine Fehleranalyse, um die gemessenen Werte zu validieren bzw. deren Abweichung zu erklären, ist hilfreich um den Fehlereinfluss zu kennen und gegebenenfalls zu verringern.

In diesem Kapitel werden die Messabweichungen über die Standardabweichung dargestellt und die Fehlerquellen vorgestellt.

Für die Versuche sind folgende Einflussfaktoren zu berücksichtigen:

- Fehler der Regel- und Messkomponenten
- Fehler der Gasanalysegeräte
- Bedienungsfehler (Kalibrierfehler)
- Verschmutzung

Die Dosierung der Edukte und Messung des Massenstroms ist von großer Bedeutung für die Bilanzierung und Bewertung der Versuchsergebnisse. In der nachfolgenden Tabelle sind die dafür benutzten Mess- bzw. Regelgeräte (MFC, MFM, LFM) der Firma Bronkhorst® und deren Fehler aufgeführt.

Tabelle 7.1: Messfehler der Geräte zur Messung der Volumen- bzw. Massenströme (v.M. = vom Messwert v.E. = vom Endwert)

Komponente	Mess- Regelgerät	Fehler
Eduktgase	El-Flow® F-201CV	$\Delta \dot{V}_i = \pm 0,5\% \text{ v. M. plus } \pm 0,1\% \text{ v. E.}$
Produktgas	El-Flow® F-111B-20K-PBD-33-V	$\Delta \dot{V} = \pm 0,5\% \text{ v. M. plus } \pm 0,1\% \text{ v. E.}$
Wasser	Liqui-Flow® Model L23	$\Delta \dot{m} = \pm 1\% \text{ v. E.}$

Der Massenflussmesser El-Flow F-111B ist auf N₂ kalibriert. Für die korrekte Anzeige des Produktgases sind Konversionsfaktoren notwendig, die mit den gemessenen Konzentrationen der online Gasanalyse in den tatsächlichen Massenstrom umgerechnet werden. Die Konversionsfaktoren für die umzurechnenden Gase H₂, CO₂, CO und CH₄ sind auf der Internetseite des Herstellers Bronkhorst® [13] zu finden. Die Konversionsfaktoren sind bauteilabhängig und werden für diesen MFM Typ beispielhaft für CO₂ in Tab. 7.2 angegeben.

Tabelle 7.2: Konversionsfaktoren für CO₂ bei einem maximalen Volumenstrom von 2 l/min [10]

	N2 [l/min]	CO2 [l/min]	Conversion factor
10	0.2000	0.1500	1.334
25%	0.5000	0.3748	1.334
50%	1.000	0.7490	1.335
75%	1.500	1.123	1.336
100%	2.000	1.496	1.337

Da die Konversionsfaktoren, wie in Tab. 7.2 zu sehen, volumenstromabhängig sind, werden zur Vereinfachung der Programmierung nur die Konversionsfaktoren für die jeweils maximalen Volumenströme herangezogen. Zudem liegt der Maximalfehler, der exemplarisch für CO₂ dargestellt ist und durch den konstanten Konversionsfaktor herbeigeführt werden kann, unter 0,3 %. Der angegebene Gerätefehler des MFM ist zudem mit 0,5 % v.M. plus 0,1 % v.E. größer. Die auf Stickstoff bezogenen Konversionsfaktoren (CF_i) sind für die zu messenden Gase in Tab. 7.3 aufgeführt.

Tabelle 7.3: Konversionsfaktoren für den MFM

Gas	Konversionsfaktor CF _i
CO	1,001
CO ₂	1,337
H ₂	0,978
CH ₄	1,276

Kalibrier- und Übertragungsfehler der online Gasanalyse können nun zusätzlich zur Ungenauigkeit der Konversionsfaktoren dazu beitragen, dass der berechnete Produktgasstrom fehlerbehaftet ist, da die Konversionsfaktoren nur für die maximalen Volumenströme gelten. Ein möglicher Übertragungsfehler besteht zwischen der online Gasanalyse und der Konzentrationsdarstellung in WinCC, wodurch es teilweise zu einer geringfügigen Erhöhung der in WinCC angezeigten Produktkonzentrationen um 0,01 Vol.-% kommt. Des Weiteren ist auch der Fehler des MFM zu berücksichtigen, da der gemessene Volumenstrom als Berechnungsgrundlage für den berechneten Volumenstrom dient. Die in STEP 7 programmierte Berechnung für den berechneten Volumenstrom ist in Gl. 7.1 zusammengefasst.

$$\dot{V}_{berechnet} = \dot{V}_{gemessen} \sum_i^n \frac{\varphi_i}{CF_i} \quad (7.1)$$

Die Druckregler und die vom Hersteller Bronkhorst® angegebenen Fehler sind in nachfolgender Tabelle deklariert.

Tabelle 7.4: Messfehler der Druckregler (v.E. = vom Endwert)

Druckbereich	Mess-/ Regelgerät	Fehler
0 – 6 bar	El-Press™ P-702CV-21KR-PBD-33-Z	$\Delta p = \pm 1\% \text{ v. E.}$
6 – 30 bar	El-Press™ P-702CV-M10A-PBD-33-Z	$\Delta p = \pm 1\% \text{ v. E.}$

Die Temperaturmessung erfolgt über Thermoelemente Typ K der Toleranzklasse 1. Die Thermoelemente des Herstellers Electronic Sensors besitzen eine Messungenauigkeit von $\pm 2,52 \text{ K}$. Diese setzt sich aus dem Fehler der Thermoelemente mit $\pm 1,5 \text{ K}$ oder $0,004 \times (T)$, der Gebrauchsfehlergrenze der CPU von $\pm 1 \text{ K}$ im gesamten Temperaturbereich und dem Digitalisierungsfehler von $\pm 0,02 \text{ K}$ zusammen.

Die Fehler der verwendeten Module für die Analogwertverarbeitung der Thermoelemente und Drucktransmitter sind in Tabelle 7.5 dargestellt.

Tabelle 7.5: Messfehler der CPU (v.E. = vom Endwert)

Verwendung	Modul	Typennummer	Fehler
Thermoelement	SIMATIC S7-300 8xTC 16 BIT	6ES7331-7PF11-0AB0	$\Delta T \pm 1 \text{ K}$
Drucktransmitter	SIMATIC S7-300 8x13 BIT	6ES7331-1KF02-0AB0	$\Delta p \pm 0,5 \% \text{ v. E.}$

Eine weitere Fehlerquelle stellt der Offset der Thermoelemente dar. Dieser Offsetfehler kann mit Hilfe eines Eisbades behoben werden. Die Thermoelemente werden in ein Wasser-Eisbad (1:3) getaucht und der Offset (hier: Summand_c) so angepasst, dass der ausgegebene Realwert der Temperaturen 0,00 anzeigt. In der nachfolgenden Abbildung ist der Nullpunktgleich für das TE T8 gezeigt.

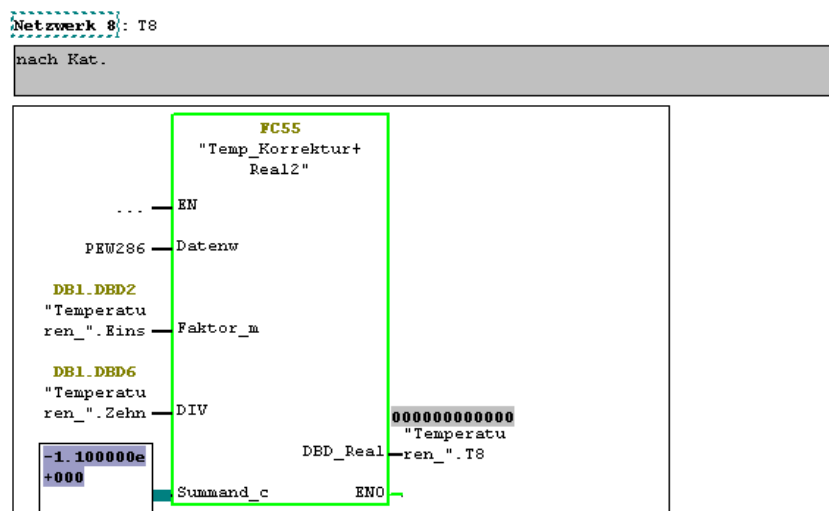


Abbildung 7.1: Nullpunktgleich des Thermoelements T8

Die jeweiligen Drücke werden über die Drucktransmitter PR-21Y / 30bar / 81554.33 der Firma Keller bestimmt. Dabei beträgt die Fehlerbreite 0,25 % des maximalen Messwertes (30 bar). Damit kann mit einer Grundfehler von $\pm 75 \text{ mbar}$ gerechnet werden. Die Gebrauchsfehlergrenze der SPS-Steuerung für das 8x13 BIT Modul 331-1KF02-0AB0 der Drucktransmitter beträgt 0,5 % vom Messbereichsendwert. Der Ablesefehler vom 13 BIT Modul beträgt 3,66 mbar, wodurch der Maximalfehler 228,6 mbar (75 mbar + 150 mbar + 3,66 mbar) beträgt. Die 3,66 mbar resultieren aus den 8192 äquidistanten Stellen des 13 BIT Moduls, sowie dem angegebenen Druckbereich von 30 bar. Der Maximalfehler bezogen auf 25 bar beträgt somit $\pm 0,009144 \%$.

Die Fehler der Analysegeräte zur Bestimmung der Produktkonzentrationen sind ebenfalls zu berücksichtigen. Dabei sind die Eigenabweichungen der einzelnen Messinstrumente in der folgenden Tabelle beschrieben.

Tabelle 7.6: Eigenabweichung der Gasanalysegeräte (v.M. = vom Messwert)

Messmethode	Messgerät	Fehler
Kontinuierliche Messung	Emerson Rosemount Analytical: NGA 2000 MLT (WLD)	$\Delta\varphi_i = \pm 1\% \text{ v.M.}$
Diskontinuierliche Messung	Thermo Fisher Scientific Trace 1310 (GC)	$\Delta\varphi_i = \pm 1\% \text{ v.M.}$

Für beide Messmethoden gilt, dass die Abweichung der einzelnen Komponenten auf der Kalibrierung des Messgerätes beruht. Die Fehlerangaben der Hersteller bei exakter Kalibrierung werden jeweils mit $\pm 1\% \text{ v.M.}$ angegeben

In nachfolgender Abbildung ist die Kalibriergerade von CO zu sehen, die für den GC mit Hilfe von Prüfgasflaschen erstellt wird.

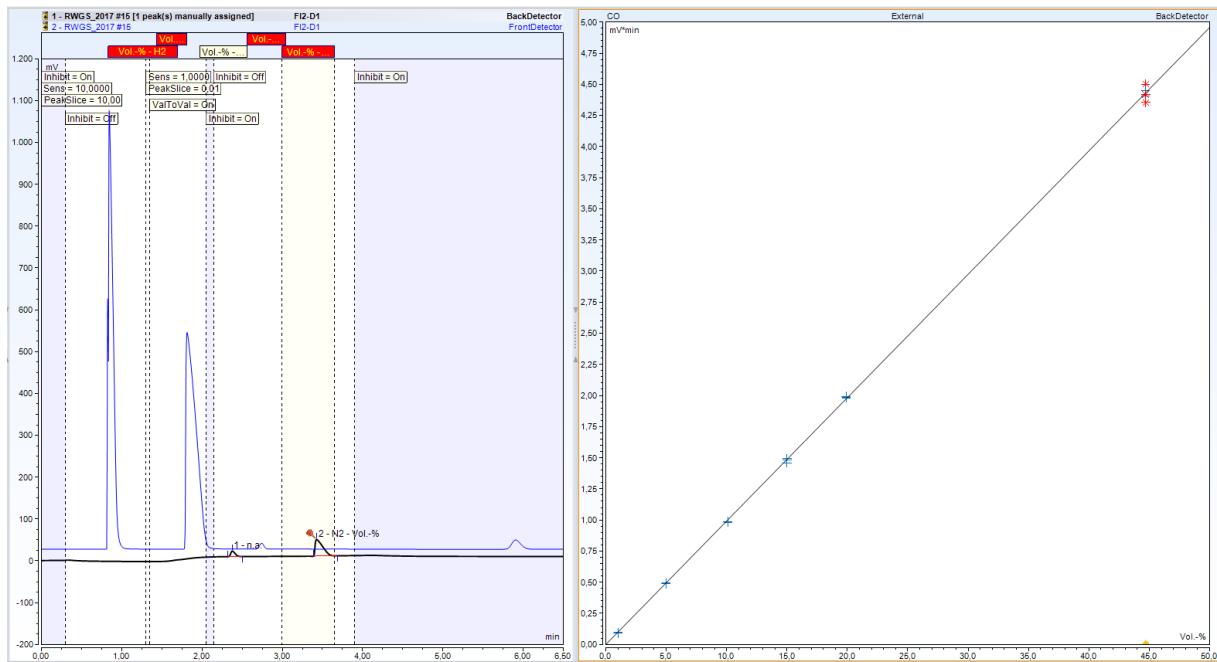


Abbildung 7.2: Kalibriergerade von CO

Die Messpunkte liegen auf der erstellten Kalibriergeraden mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,998. Damit sind sehr genaue Messwerte zu erwarten.

Der Einfluss von Verschmutzung wirkt sich auf die Bauteile mit einem zunächst nicht abschätzbaren Fehler aus. Zu dem Fehler der offline Gasanalyse Trace 1310 muss noch die eventuelle Verunreinigung der benutzten Gasbeutel einkalkuliert werden. Durch fehlerhaftes oder nicht ausreichendes Evakuieren der Gasbeutel können Gasanteile zuvor gezogener Proben im Gasbeutel verbleiben, die dann mit in die Messung des Gaschromatographen einfließen.

Verschmutzungen der Edelstahlrohre durch eventuell lange ungeschützte Lagerungen führen dazu, dass einige Massenflussregler nicht korrekt arbeiten. Tests mit einem externen Massenflussmessgerät ergeben eine Durchflussminderung von bis zu 40 % für CO_2 und H_2 . Durch Zerlegung und Säuberung der MFCs ist dieser Fehler gänzlich oder weitgehend behoben wurden.

Fehlerbetrachtung

Der bestehende Fehler des MFCs für Wasserstoff ist in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Tabelle 7.7: Messfehler des Wasserstoff MFCs

$\dot{V}_{\text{H}_2 \text{ Soll}}$ [l/min]	$\dot{V}_{\text{MFM-Gerät}}$ [l/min]	$\Delta \dot{V}$ [l/min]	Fehler v.M. [%]
0,5	0,5	0	0,00
1	0,97	0,03	3,00
1,5	1,46	0,04	2,67
2	1,94	0,06	3,00
2,5	2,43	0,07	2,80
3	2,91	0,09	3,00
3,5	3,39	0,11	3,14
4	3,87	0,13	3,25

Der MFM zeigt einen rund 3 % niedrigeren Durchflusswert an als vorgegeben. Der Messfehler liegt jedoch im Bereich der Messungenauigkeit der übrigen Komponenten, wodurch keine qualifizierte Aussage über die Fehlerauswirkung des MFCs getroffen werden kann.

8 Ergebnisse und Diskussion

8.1 Temperaturprofil

Die naheliegende Idee die Thermoelemente T7 und T8 direkt vor und hinter dem Katalysator zu positionieren (65 und 65,5 cm) lieferte keine brauchbaren Ergebnisse. Da sich die Heizwendelregelungen auf Grund des geringen Abstandes gegenseitig beeinflussen, lässt sich keine konstante Temperatur von 900 °C erreichen, wodurch auch keine Aufnahme des Temperaturprofils möglich ist.

Ein größerer Abstand der beiden Thermoelemente führt in Teilen des Reaktors zu deutlich höheren Temperaturen als 900 °C. Abb. 8.1 zeigt das Temperaturprofil im Reaktor bei einer Positionierung der Thermoelemente T7 und T8 bei 60,5 und 85,3 cm.

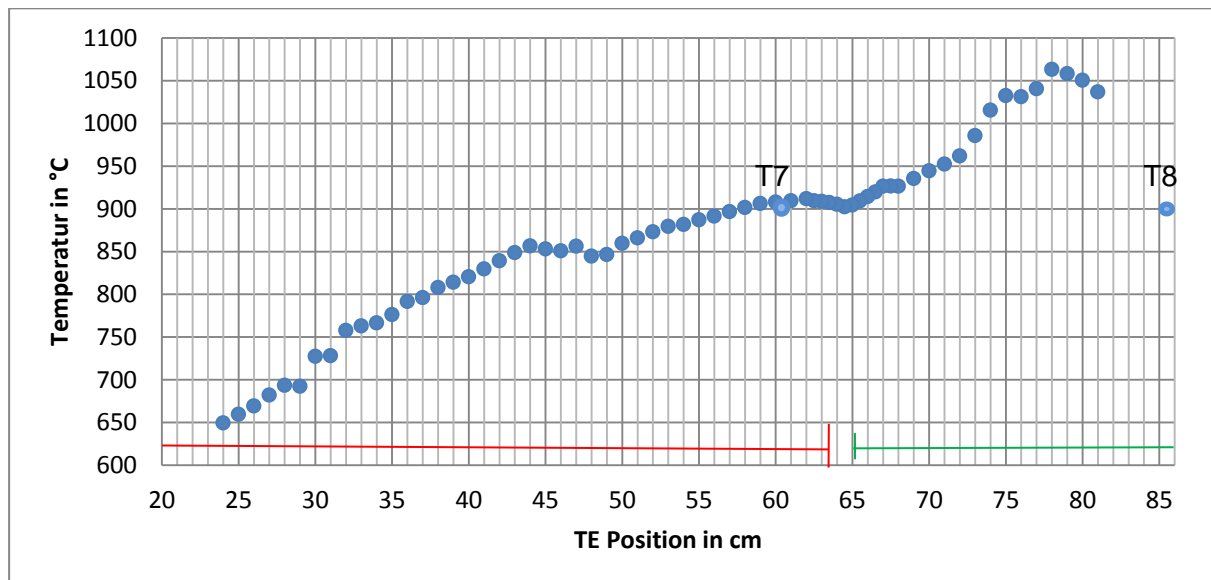


Abbildung 8.1: Variante a) Aufnahme des Temperaturprofils mit T7 bei 60,5 cm und T8 bei 85,3 cm

Um das Temperaturmaximum auf ca. 900 °C zu senken, sodass die Nutzungsdauer der Heizwendeln nicht beeinträchtigt wird, wird das Thermoelement T8 in das Temperaturmaximum bei 78 cm Reaktorlänge platziert. Der schematische Aufbau ist in Abb. 8.2 zu sehen. Alle Angaben sind in cm formuliert.

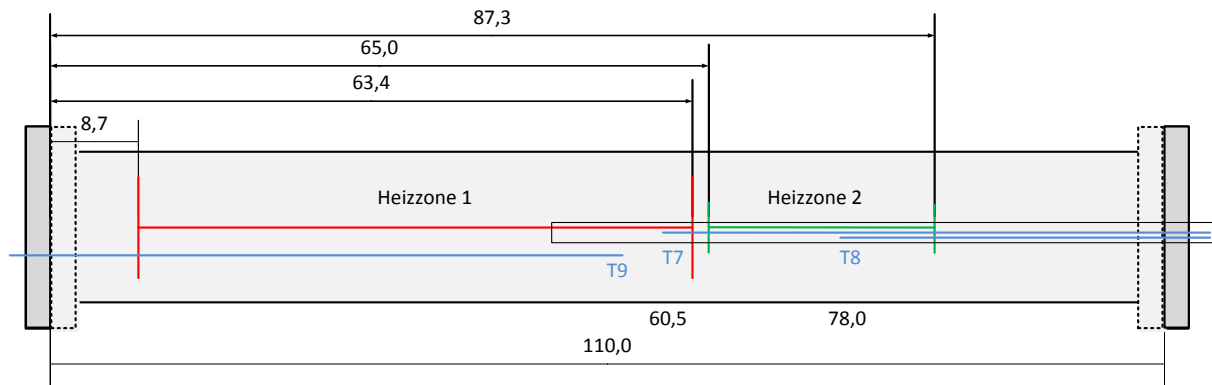


Abbildung 8.2: Aufbauvariante a) Positionen der Heizzonen und Thermoelemente T7, T8 und das verschiebbare Thermoelement T9 im Reaktor, Angaben in cm

Abb. 8.3 zeigt das zugehörige Temperaturprofil, das deutlich glatter und bei niedrigeren Temperaturen verläuft.

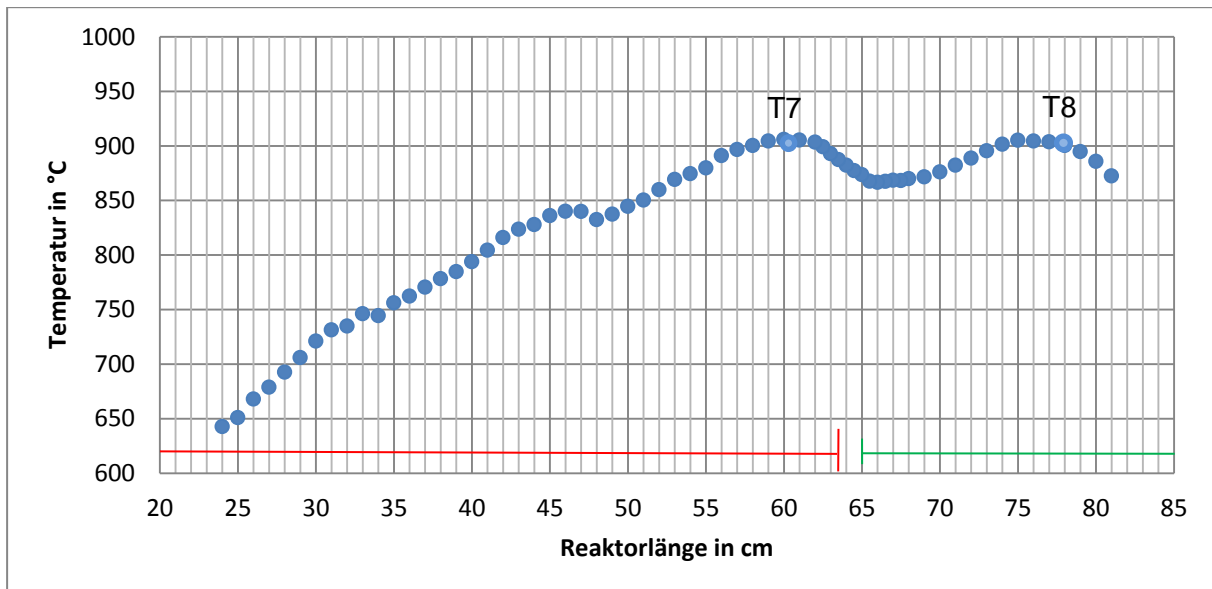


Abbildung 8.3: Variante a) Aufnahme des Temperaturprofils mit T7 bei 60,5 cm und T8 bei 78 cm

8.2 Katalysatorposition

Die Aufnahme des Temperaturprofils dient zur Bestimmung der Katalysatorposition. Im Bereich des Reaktors von 77 bis 78 cm ist die Temperatur relativ konstant bei 900 °C. Daher eignet sich dieser Bereich für den Einbau von Katalysatoren bis zu 10 mm Länge. Ein vergleichbares Temperaturplateau befindet sich auch im Bereich von 60 bis 61 cm Reaktorlänge. Die Anbringung des Katalysators im Bereich der 2. Heizwendel bietet den Vorteil die Eintrittstemperatur gegebenenfalls mit Hilfe der 1. Heizwendel zu optimieren.

8.3 Temperaturprofil im Katalysatorbereich

Nachdem die Katalysatorposition bestimmt ist, soll der Einfluss unterschiedlicher Volumenströme und Temperaturen im Katalysatorbereich ermittelt werden.

Die Versuchsmatrix für die Aufnahme des Temperaturprofils im Katalysatorbereich und die gemessenen Temperaturen sind in Anhang F zu finden.

Die aufgezeichneten Temperaturprofile bei einer Solltemperatur von 700 °C und einem Druck von 25 bar ist in Abbildung 8.4 dargestellt.

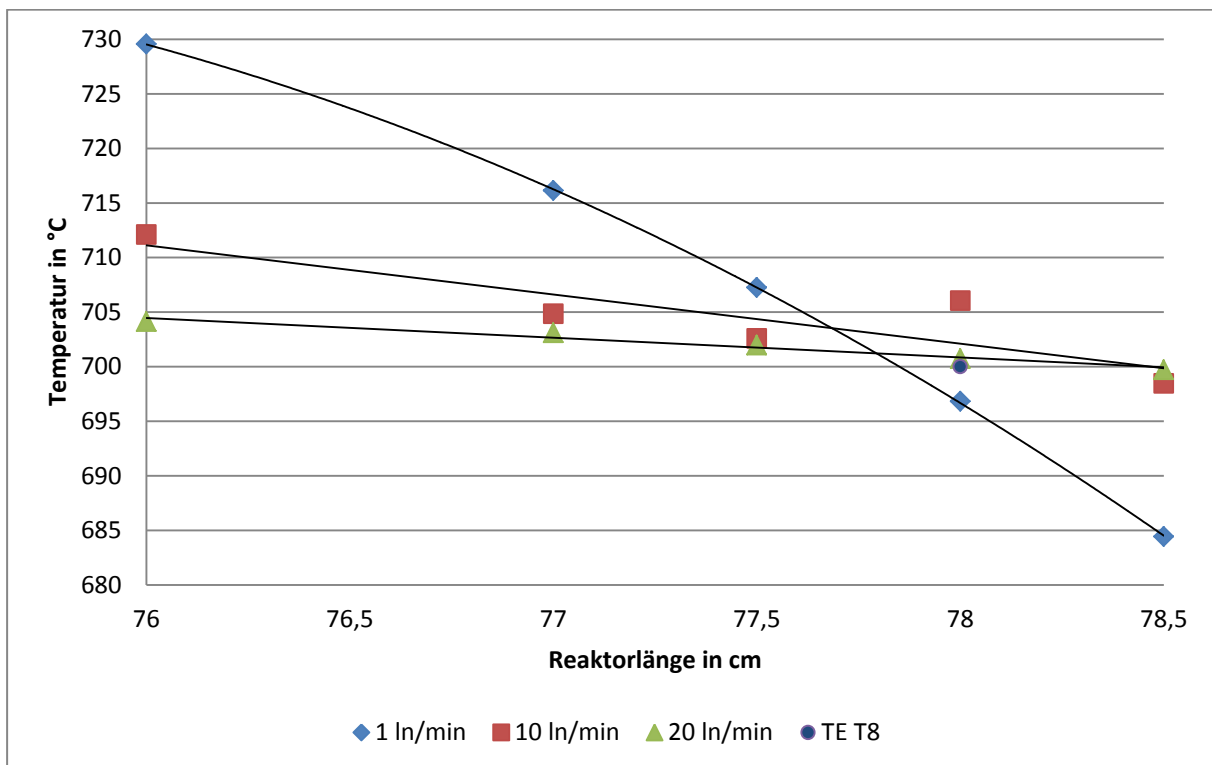


Abbildung 8.4: Variante a) Temperaturprofil bei 700 °C, 25 bar, Vorheizungstemperatur 250 °C und Volumenströmen von 1, 10 und 20 l/min

Die bei einer Solltemperatur von 900 °C und 25 bar aufgenommenen Temperaturprofile sind in Abbildung 8.5 zu sehen.

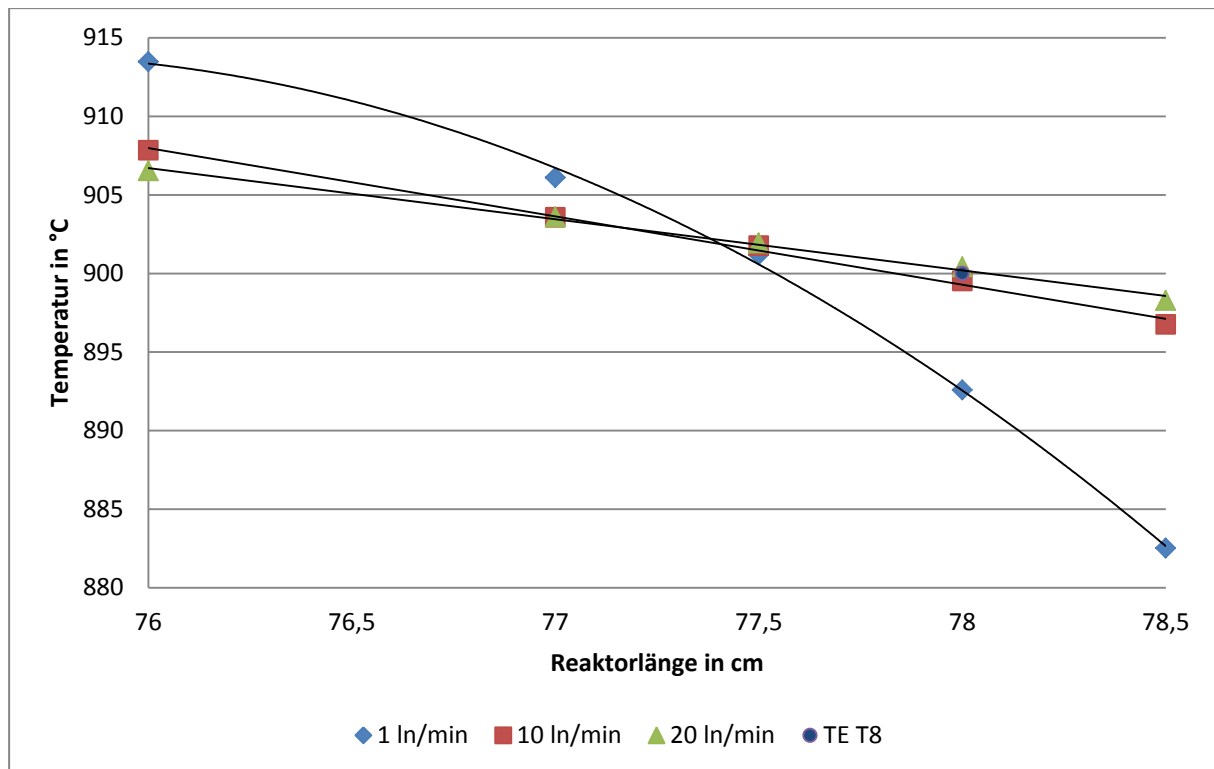


Abbildung 8.5: Variante a) Temperaturprofil bei 900 °C, 25 bar, Vorheizungstemperatur 250 °C und Volumenströmen von 1, 10 und 20 l/min

Mit höheren Volumenströmen glättet sich das Temperaturprofil, sowohl bei der Messung bei 700 °C als auch bei 900 °C. Die Temperaturverläufe entsprechen sich bei beiden Temperaturen. Beim 1. Durchlauf bei 700 °C ist bei der Messung bei 78 cm vermutlich ein Messfehler unterlaufen, da sich der Ausreißer nicht erklären lässt. Generell ist zu sagen, dass mit erhöhtem Volumenstrom ab 10 l/min Katalysatorversuche (auch bis 10 mm Länge) möglich wären.

Um die Ergebnisse zu validieren erfolgen weitere Aufzeichnungen des Temperaturprofils bei einer Solltemperatur des Reaktors von 900 °C und einem Anlagendruck von 25 bar. Für diese Aufzeichnungen wird mit der Aufbauvariante b) (0,5 mm TE) gearbeitet, die später wegen der besseren Ansprechzeit für Katalysatorversuche eingesetzt werden sollten. Zunächst werden Aufzeichnungen mit ausgeschalteter Vorheizung durchgeführt, um auch diesen Einfluss zu ermitteln. Die Ergebnisse bei Volumenströmen von 1, 10 und 20 l/min sind in der Abb. 8.6 zu sehen.

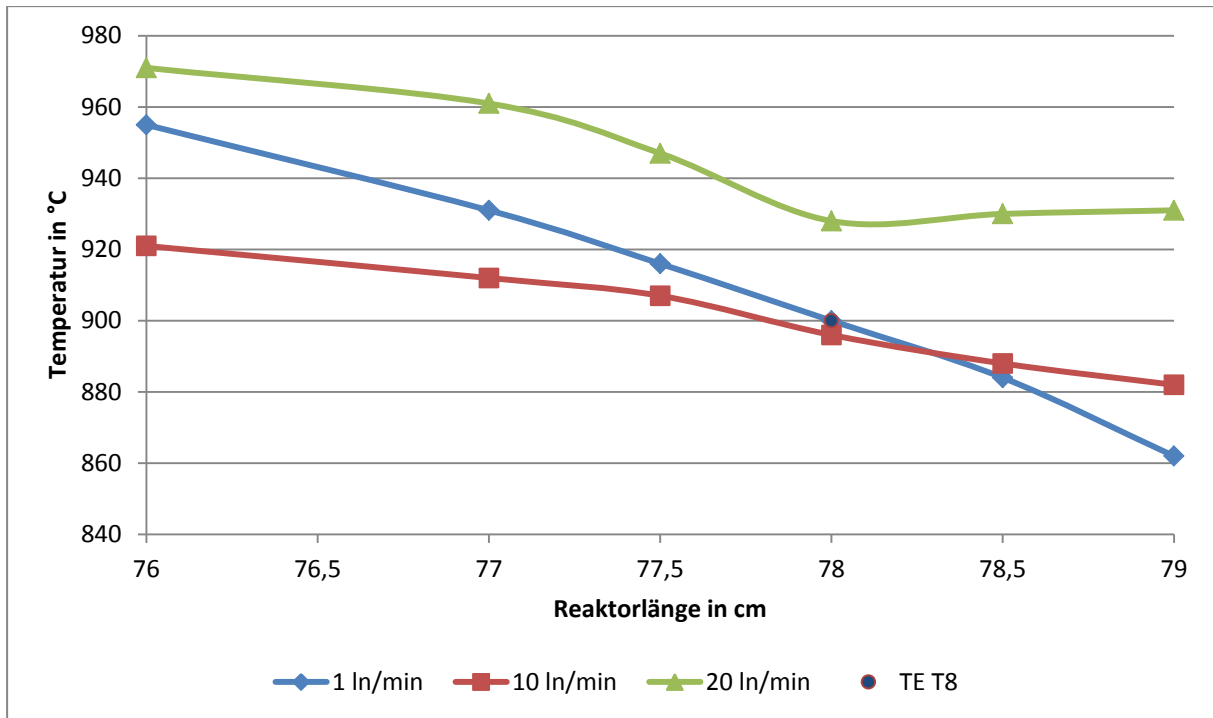


Abbildung 8.6: Variante b) Temperaturprofil bei 900 °C Solltemperatur, 25 bar und ausgeschalteter Vorheizung

Der Einfluss der eingeschalteten Vorheizung ($T = 250\text{ °C}$) ist in Abb. 8.7 bei einer Variation des Volumenstrom von 1 l/min bis 20 l/min dargestellt.

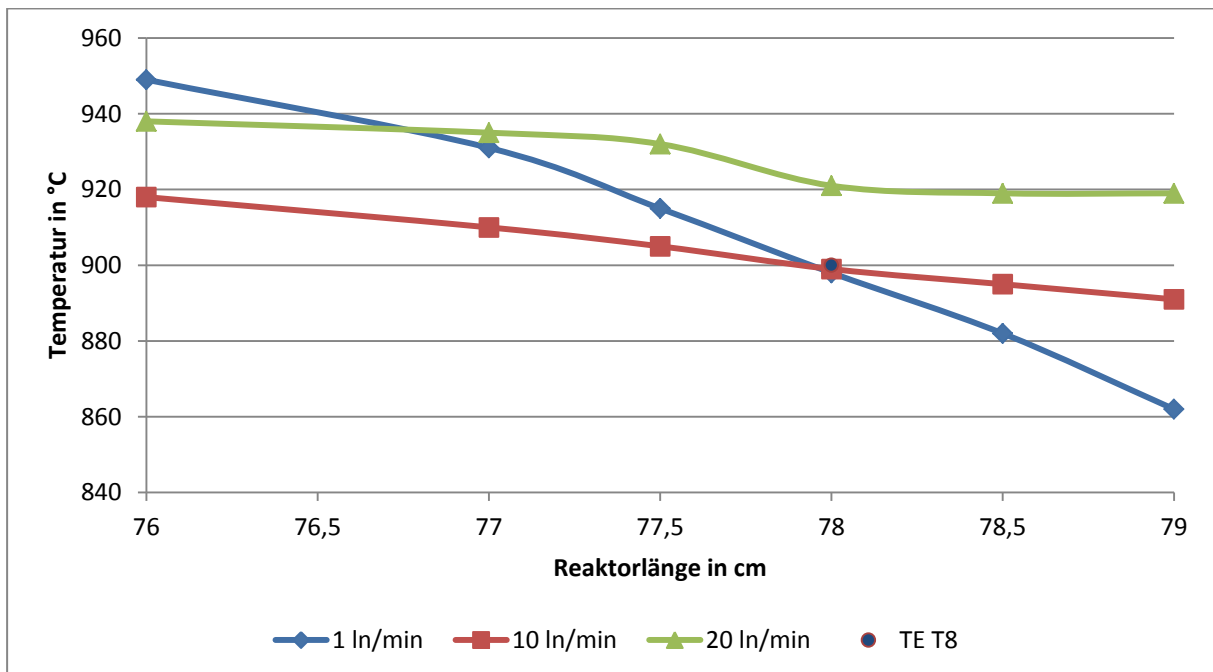


Abbildung 8.7: Variante b) Temperaturprofil bei 900 °C Solltemperatur, 25 bar und eingeschalteter Vorheizung

Der Vergleich der beiden Auftragungen zeigt, dass das Temperaturprofil mit eingeschalteter Vorheizung glatter verläuft als ohne Vorheizung. Exemplarisch werden die beiden Temperaturprofile für 20 l/min herausgegriffen und deren Standardabweichung bestimmt.

Die Standardabweichung σ für das Temperaturprofil bei ausgeschalteter Vorheizung beträgt 16,56 °C, während σ für das Temperaturprofil mit Vorheizung lediglich 7,88 °C beträgt.

Der Grund für den verschiedenartigen Verlauf liegt darin, dass durch eine höhere Eintrittstemperatur der Temperaturgradient verringert wird und die Reaktorheizung einen geringeren Temperaturunterschied ausgleichen muss. Zudem kann sich das gesamte Temperaturprofil bei ausgeschalteter Vorheizung verändert haben, sodass keine genauen Aussagen für die optimale Positionierung der Thermoelemente gemacht werden können. Aus diesem Grund werden alle folgenden Versuche nur mit eingeschalteter Vorheizung durchgeführt.

Inwieweit das verbaute Glasrohr, in dem sich das Thermoelement befindet, das Temperaturprofil beeinflusst, wird in einer Gegenüberstellung mehrerer Versuche mit den Glasrohren unterschiedlicher Durchmesser untersucht.

Die unterschiedlichen Profilverläufe für die Aufbauvarianten a) und b) sind exemplarisch für einen Volumenstrom von 10 l/min dargestellt. Jeder Versuch wurde an verschiedenen Tagen zweimal durchgeführt.

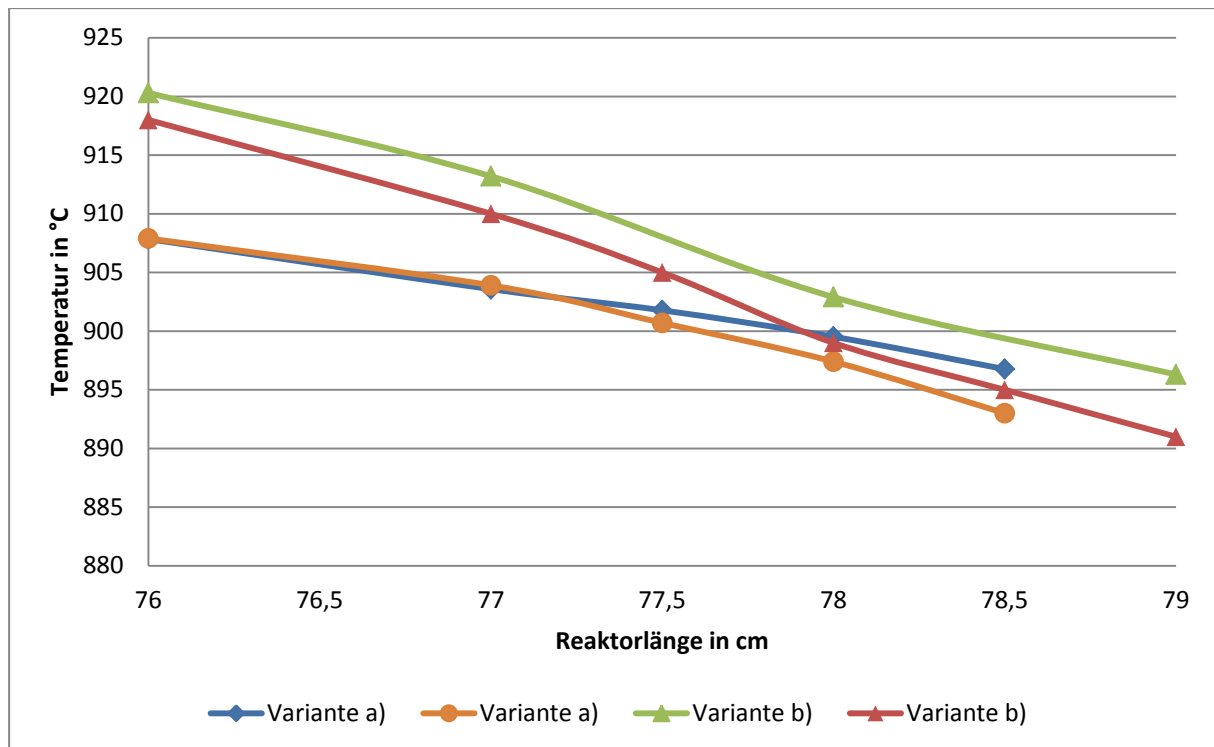


Abbildung 8.8: Temperaturprofil für die Aufbauvariante a) und b) bei einem Volumenstrom von 10 l/min

Die Werte sind tendenziell reproduzierbar, wobei die Aufbauvariante a) mit 1 mm TE ein Temperaturprofil mit geringerem Temperaturgradienten zeigt und sich damit für nachfolgende Messungen besser eignet.

Im Gegensatz zur Aufbauvariante a) verlaufen die Temperaturlinien bei der Aufbauvariante b) bei einem erhöhtem Volumenstrom ab 12 l/min nicht mehr durch 900 °C bei 78 cm. Die Steigung des Profils ändert sich zwischen 10 und 20 l/min kaum, jedoch verschiebt sich das gesamte Profil nach oben. Ab einem Volumenstrom von ca. 17 l/min ändert sich zudem der Verlauf des Profils und wird S-förmig (s. Abb. 8.9). Durch den geringeren Durchmesser der Glasrohre bei Aufbauvariante b) (3,5 mm) ist die Strömungsgeschwindigkeit geringer als bei Aufbauvariante a), bei der mit 5,5 mm Glasrohr gearbeitet wird. Bei gleichen Volumenströmen verläuft daher das Temperaturprofil erwartungsgemäß bei Aufbauvariante a) mit deutlich geringerem Temperaturgradienten.

Setzt man die Querschnittsflächen der Aufbauvarianten a) und b) ins Verhältnis so erhält man dadurch den Faktor, um einen äquivalenten Volumenstrom und damit dieselbe Strömungsgeschwindigkeit zu berechnen. Bei einem Volumenstrom für Aufbauvariante a) von beispielsweise 10 l/min, wäre ein äquivalenter Volumenstrom von 12,6 l/min nötig, um dieselbe Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor zu erhalten und dadurch ein vergleichbares Temperaturprofil zu erzeugen.

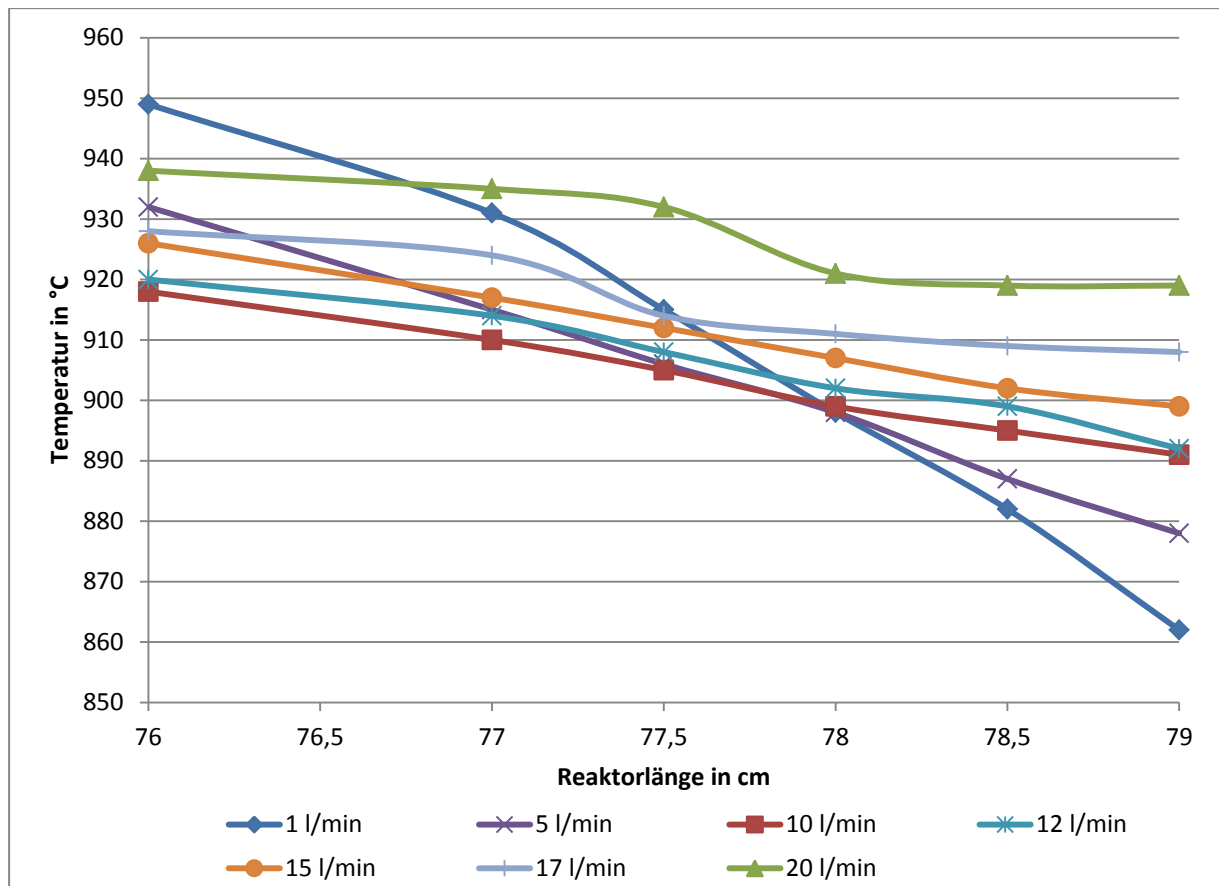


Abbildung 8.9: Aufbauvariante b) Temperaturprofil bei 900 °C und Volumenströmen von 1 - 20 l/min

Für die Durchführung der Experimente wird auf Grund der teilweise geringen Volumenströme die Aufbauvariante a) empfohlen, da speziell bei geringen Volumenströmen der Temperaturgradient größer wird. Bei Aufbauvariante a) sind die Strömungsgeschwindigkeiten im Reaktor größer, wodurch ein Temperaturprofil mit geringerem Temperaturgradienten im Katalysatorbereich entsteht. Dadurch können anschließende Untersuchungen der Kinetik mit einer größeren Genauigkeit durchgeführt werden.

8.4 Leerrohrversuche

Im Weiteren sollen verschiedene Parameter, die Einfluss auf die Kohlenstoffmonoxidbildung haben, untersucht werden. Dazu gehören Druck, Temperatur, Konzentration und Volumenstrom. Zusätzlich soll eine mögliche Gasphasenreaktion noch in Betracht gezogen werden.

8.4.1 Druckeinfluss

In nachfolgender Versuchsmatrix sind die Versuchsbedingungen zusammengestellt, wobei mit Aufbauvariante b) gearbeitet wird.

Tabelle 8.1: Versuchsmatrix zur Messung des Druckeinflusses auf die CO-Bildung

p [bar]	T _{Reaktor} [°C]	T _{Vorheiz.} [°C]	\dot{V}_{ges} [l/min]	\dot{V}_{H_2} [l/min]	\dot{V}_{CO_2} [l/min]	\dot{V}_{N_2} [l/min]
0	900	aus	7	4	2	1
5	900	aus	7	4	2	1
14	900	aus	7	4	2	1
25	900	aus	7	4	2	1

Die Konzentration des gebildeten CO wird mit der online Gasanalyse gemessen und mit Hilfe des Gaschromatographen validiert.

Der Umsatzgrad lässt sich wie in Kapitel 2.3 beschrieben bestimmen. Da kein Methan gebildet wird, kann davon ausgegangen werden, dass die CO₂-Konvertierung ausschließlich zu CO geführt hat. Zudem kann die minimale Stoffstromänderung durch die Bildung von Wasser vernachlässigt werden. Aus Gleichung 2.8 folgt daher:

$$X_{\text{CO}_2} = \varphi_{\text{CO},\text{out}} / \varphi_{\text{CO}_2,\text{in}} \quad (8.1)$$

Der Vorteil der Berechnung des CO₂-Umsatzes über den CO-Anteil besteht in der Messgenauigkeit, die wiederum auf die Kalibrierengenauigkeit der Gasanalysen zurückzuführen ist. Bei einer niedrigen Konzentrationsmenge kann die Kalibrierung genauer erfolgen.

Um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen wird der Versuch an unterschiedlichen Tagen insgesamt dreimal durchgeführt. Die berechneten CO₂-Umsätze sind in Tabelle 8.2 aufgeführt und in Abb. 8.10 grafisch dargestellt.

Tabelle 8.2: CO₂ Umsatzgrad in Abhängigkeit des Drucks

Druck [bar]	X _{CO₂} [%]	X _{CO₂} [%]	X _{CO₂} [%]
0	0,095	0,105	0,182
5	0,272	0,252	0,252
14	0,935	0,840	0,784
25	2,000	1,785	1,715

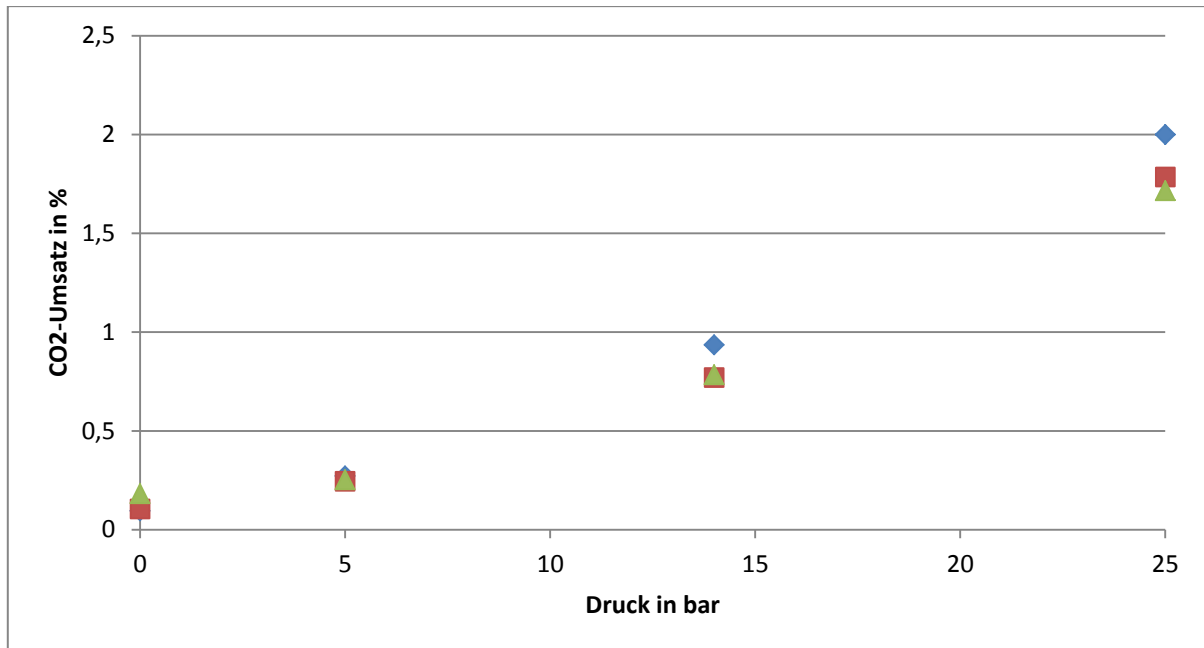


Abbildung 8.10: CO₂-Umsatz in Abhängigkeit vom Druck bei T = 900°C und H₂ = 4 l/min, CO₂ = 2 l/min, N₂ = 1 l/min

Mit zunehmendem Druck steigt der CO₂-Umsatz deutlich an. Eine mögliche Erklärung ist ein anlagentechnisches Problem. Durch höheren Druck nimmt die Dichtigkeit der Silikondichtung ab und Gas strömt an dem Glasrohr vorbei und wird an der Heizwendel bzw. der Reaktorwand katalytisch umgesetzt. Auf die Thermodynamik der äquimolaren Reaktion hat der Druck keinen Einfluss und bedingt dadurch keine Veränderung des Gleichgewichts. Einen weiteren Einflussfaktor kann jedoch die druckabhängige Kinetik darstellen, wenn sich das Gleichgewicht der Reaktion noch nicht eingestellt hat. Durch eine verbesserte Kinetik kann sowohl durch Gasphasenreaktion als auch durch Wandkatalyse der Umsatzgrad pro Zeit erhöht werden. Des Weiteren führt der erhöhte Druck zu einer Abnahme des Gasvolumens, wodurch die Verweilzeit im Reaktor erhöht wird.

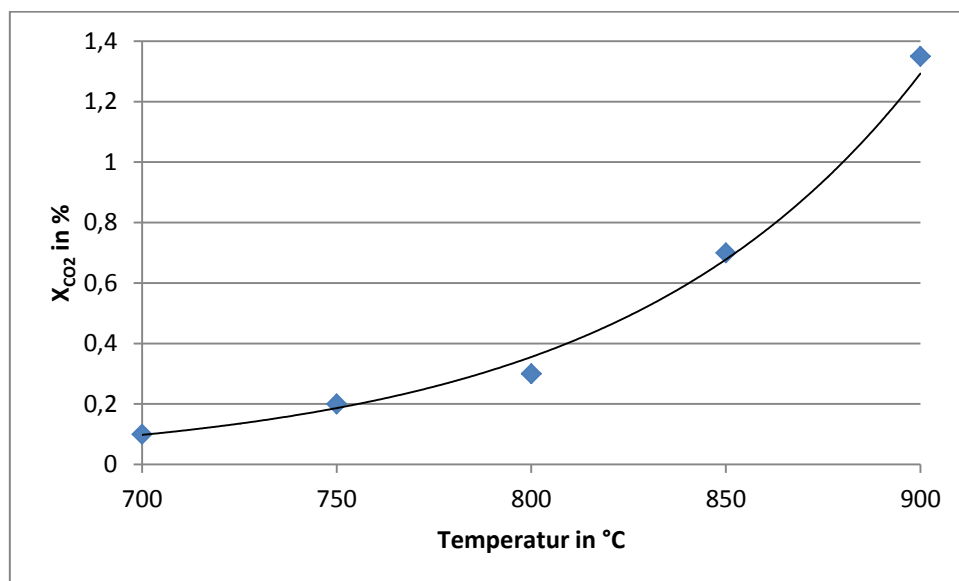
8.4.2 Einfluss von Temperatur, Konzentration und Volumenstrom

In nachfolgender Versuchsmatrix sind die zu variierenden Parameter, sowie die gemessenen CO-Konzentrationen bzw. Umsätze zusammengestellt. Als Druck wird 25 bar gewählt und die Messung der CO-Konzentration erfolgt über die Gasanalyse und wird mit dem Gaschromatographen validiert. Die Versuche werden mit der Aufbauvariante a) und zunächst ohne Vorheizung durchgeführt.

Tabelle 8.3: Versuchsmatrix und Messwerte bei 25 bar zur Untersuchung unterschiedlicher Einflussparameter auf die CO-Bildung

Versuch	$T_{\text{Reaktor}} [^{\circ}\text{C}]$	$\dot{V}_{\text{ges}} [\text{l/min}]$	$\dot{V}_{\text{H}_2} [\text{l/min}]$	$\dot{V}_{\text{CO}_2} [\text{l/min}]$	$\dot{V}_{\text{N}_2} [\text{l/min}]$	$\phi_{\text{CO}} [\text{Vol.-%}]$	$X_{\text{CO}_2} [\%]$
A)	700	10	2	1	7	0,02	0,20
B)	700	10	4	2	4	0,02	0,10
C)	700	5	1	0,5	3,5	0,02	0,20
D)	700	10	3	1	6	0,02	0,20
A)	750	10	2	1	7	0,02	0,20
B)	750	10	4	2	4	0,04	0,20
C)	750	5	1	0,5	3,5	0,06	0,60
D)	750	10	3	1	6	0,04	0,40
A)	800	10	2	1	7	0,04	0,40
B)	800	10	4	2	4	0,06	0,30
C)	800	5	1	0,5	3,5	0,08	0,80
D)	800	10	3	1	6	0,06	0,60
E)	800	4	0,4	0,2	3,4	0,08	1,60
A)	850	10	2	1	7	0,08	0,80
B)	850	10	4	2	4	0,14	0,70
C)	850	5	1	0,5	3,5	0,14	1,40
D)	850	10	3	1	6	0,08	0,80
A)	900	10	2	1	7	0,14	1,40
B)	900	10	4	2	4	0,27	1,35
C)	900	5	1	0,5	3,5	0,26	2,60
D)	900	10	3	1	6	0,15	1,50

Die Ergebnisse für Versuch B) werden exemplarisch in Abb. 8.11 grafisch dargestellt.

**Abbildung 8.11: X_{CO_2} in Abhängigkeit von der Temperatur bei $\text{H}_2 = 4 \text{ l/min}$, $\text{CO}_2 = 2 \text{ l/min}$, $\text{N}_2 = 4 \text{ l/min}$**

Wie auch in der Literatur beschrieben, steigt der CO_2 -Umsatz erwartungsgemäß mit steigender Temperatur exponentiell an.

Bei konstantem H_2/CO_2 -Verhältnis ändert sich der Umsatz nur im Rahmen der Messungenauigkeit. Die Versuche A) und B) mit einem H_2/CO_2 -Verhältnis von 2:1 ergeben ähnliche Umsätze. Der Versuch D) (H_2/CO_2 -Verhältnis = 3:1) liefert im Vergleich zu A) und B) dahingegen tendenziell größere Umsätze, da durch die erhöhte Wasserstoffkonzentration das Gleichgewicht gemäß dem Prinzip von Le Chatelier auf die Seite der Produkte und damit auf die Seite von CO verschoben wird.

Halbiert man jedoch den Volumenstrom bei gleichbleibendem H_2/CO_2 -Verhältnis so stellt man fest, dass der CO_2 -Umsatz ungefähr um den Faktor 2 ansteigt (vgl. Versuch A) und B) mit C)). Bei Temperaturen zwischen 700 °C und 750 °C ist die gebildete CO-Menge sehr gering und mit dem Gaschromatographen teilweise nicht zu erfassen. Daher sind die in der Tabelle aufgeführten Werte für die Umsätze bei diesen Temperaturen weniger aussagekräftig.

Der größere Umsatz bei kleinerem Volumenstrom lässt sich über die Verweilzeit erklären. Der Volumenstrom ist direkt proportional zur Geschwindigkeit mit der das Gas durch den Reaktor strömt und damit umgekehrt proportional zur Verweilzeit im Reaktor. Eine Halbierung des Volumenstroms führt zu einer Verdoppelung der Verweilzeit, was sich in dem Faktor 2 beim CO_2 -Umsatz widerspiegelt.

Da der verbaute Edelstahl eine katalytische Wirkung besitzt [14], soll der Einfluss der Vorheizung auf den CO_2 -Umsatz ermittelt werden. Die Vorheizung verläuft um die Edelstahlrohre der Gaszufuhr, in welchen sich kein Quarzglasrohr befindet. In Tab. 8.4 sind die gebildeten CO-Konzentrationen sowie daraus berechneten CO_2 -Umsätze für den Versuch B) bei 900 °C in Abhängigkeit der Vorheizungstemperatur dargestellt.

Tabelle 8.4: Versuchsmatrix und Ergebnisse bei 900 °C und einer Erhöhung der Vorheizungstemperatur

p [bar]	$T_{\text{Vorheiz.}}$ [°C]	\dot{V}_{ges} [l/min]	\dot{V}_{H_2} [l/min]	\dot{V}_{CO_2} [l/min]	\dot{V}_{N_2} [l/min]	φ_{CO} [Vol.-%]	X_{CO_2} [%]
25	aus	10	4	2	4	0,27	1,35
25	50	10	4	2	4	0,27	1,35
25	100	10	4	2	4	0,26	1,30
25	150	10	4	2	4	0,27	1,35
25	200	10	4	2	4	0,27	1,35
25	250	10	4	2	4	0,29	1,45

Die Versuche mit eingeschalteter Vorheizung ergeben keinen messbaren Unterschied zu denen mit ausgeschalteter Vorheizung. Der geringe Anstieg ab 250 °C Vorheizungstemperatur lässt sich auch über einen Messfehler erklären. Selbst wenn die CO-Bildung geringfügig durch die Vorheizung beeinflusst wird, ist diese Beeinflussung vernachlässigbar gering.

8.4.3 Gasphasenreaktion

Um den Einfluss der Gasphasenreaktion zu ermitteln, wird auf kinetische Größen von Bustamente et al. [14] zurückgegriffen. Die Reaktion wurde in einem Quarzglasreaktor durchgeführt, um den katalytischen Einfluss von Metall auszuschließen. Mittels der in Tabelle 8.6 aufgeführten Daten wird die Geschwindigkeit der homogenen Reaktion berechnet und daraus der CO₂-Umsatz für verschiedene Rohrlängen bestimmt. Es wird mit den Daten des U.S. DOE National Energy Technology Laboratory (NETL), die bei 16 bar und T = 1148 K bis 1198 K erhalten wurden, gerechnet. Daten für höhere Drücke sind nicht aufgeführt.

Tabelle 8.5: Kinetische Größen für die rWGS in einem Quarzglasreaktor [12]

Reference	<i>T</i> (K)	<i>p</i> (MPa)	α	β	<i>E_a</i> (kJ/mol)	<i>k₀</i> (L/mol) ^{$\alpha+\beta-1$} s ⁻¹
Graven and Long (1954)	1148–1323	0.1	0.5	1.0	234.3	2.9×10^9
Kochubei and Moin (1969)	1023–1523	0.1	0.5	1.0	326.4	6.4×10^{12}
Tingey (1966)	1073–1323	0.1	0.5	1.0	318.0	1.2×10^{13}
Tingey (1966)	673–1073	0.1	0.333	1.0	164.2	7.6×10^4
Karim and Mohindra (1974)	<2500	0.1	0.5	1.0	397.5	2.3×10^{16}
NETL empty reactor (this work)	1148–1198	0.1	0.5	1.0	222.2 ± 3.9	1.09×10^7
NETL empty reactor (this work)	1148–1198	1.6	0.5	1.0	218.4 ± 5.1	5.99×10^8
NETL packed reactor (this work)	1063–1138	1.6	0.5	1.0	355.6 ± 1.5	3.0×10^{14}

Die Reaktionsgeschwindigkeit *r* lässt sich nach Gleichung 8.2 berechnen.

$$r = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot [H_2]^\alpha [CO_2]^\beta \quad (8.2)$$

Die Berechnung erfolgt abschnittsweise über die gesamte Reaktorlänge von 11 dm und einem Rohrdurchmesser von 10 mm. Zur Berechnung der Anfangsgeschwindigkeit (*L* = 0) werden die Anfangskonzentrationen von H₂ und CO₂ verwendet, die sich aus den jeweiligen Volumenströmen und dem idealen Gasgesetz berechnen lassen. Für die Berechnung wird ein Druck von 25 bar und eine Temperatur von 900 °C im Reaktor angenommen. Die Volumenströme für H₂ und N₂ werden auf 4 l/min und der für CO₂ auf 2 l/min gesetzt.

Tabelle 8.6: Reaktionsgeschwindigkeit und CO₂-Umsatz in Abhängigkeit der Reaktorlänge

L [dm]	V [l]	c _{CO2} [mol/l]	c _{H2} [mol/l]	c _{CO} [mol/l]	c _{H2O} [mol/l]	r [s ⁻¹]	φ _{CO} [vol.-%]	X _{CO2} [%]
0	0,0000	0,051230	0,102460	0,000000	0,000000	0,002611	0,000000	0,000000
1	0,0078	0,051210	0,102440	0,000021	0,000021	0,002610	0,013345	0,040034
2	0,0157	0,051189	0,102419	0,000041	0,000041	0,002609	0,026684	0,080052
3	0,0235	0,051169	0,102399	0,000062	0,000062	0,002608	0,040018	0,120054
4	0,0314	0,051148	0,102378	0,000082	0,000082	0,002607	0,053347	0,160040
5	0,0392	0,051128	0,102358	0,000102	0,000102	0,002606	0,066670	0,200010
6	0,0471	0,051107	0,102337	0,000123	0,000123	0,002605	0,079988	0,239964
7	0,0549	0,051087	0,102317	0,000143	0,000143	0,002604	0,093301	0,279902
8	0,0628	0,051066	0,102297	0,000164	0,000164	0,002603	0,106608	0,319824
9	0,0706	0,051046	0,102276	0,000184	0,000184	0,002602	0,119910	0,359730
10	0,0785	0,051025	0,102256	0,000205	0,000205	0,002601	0,133207	0,399620
11	0,0863	0,051005	0,102235	0,000225	0,000225	0,002600	0,146498	0,439494

Die Exponenten $\alpha = 0,5$ und $\beta = 1$ ergeben sich aus dem von Bredford vorgeschlagenem Modell, das den Reaktionsmechanismus in der Gasphase erklärt. Nach diesem Mechanismus dissoziiert Wasserstoff nach einem Stoß mit einem Gasmolekül und im nachfolgenden geschwindigkeitsbestimmenden Schritt reagiert ein Wasserstoffatom (0,5) mit einem Molekül CO₂ unter Bildung von CO und OH.

Selbst nach 11 dm Rohrlänge beträgt der berechnete CO₂-Umsatz lediglich 0,44 %. Die Messungen ergeben jedoch unter gleichen Reaktionsbedingungen (900 °C und 25 bar) deutlich höhere CO₂-Umsätze (1,35 %). Außerdem ist zu bedenken, dass die tatsächliche Temperatur im Reaktor nur stellenweise 900 °C beträgt (s. Temperaturprofil). Daher müssten die Umsätze deutlich geringer ausfallen, da die Konvertierung stark temperaturabhängig ist. Folglich lassen sich die gemessenen CO₂-Umsätze nur zu einem geringen Teil über die Gasphasenreaktion erklären.

8.4.4 Vergleich der Ergebnisse

Höherer Druck führt zu höheren CO₂-Umsätzen. Unabhängig davon ob der CO₂-Umsatz durch Gasphasenreaktion oder durch Wandkatalyse an den Edelstahlrohren entsteht, kann durch die erhöhte Verweilzeit, die aus dem erhöhtem Druck resultiert, mehr umgesetzt werden. Die Druckerhöhung führt durch die Kompression zu einer Abnahme der Gasstromgeschwindigkeit und erhöht dadurch die Verweilzeit im Reaktor, wodurch die Reaktanten länger Zeit haben miteinander zu reagieren.

Bei einer Gasphasenreaktion müssen zwei Gasteilchen zusammenstoßen, um miteinander reagieren zu können. Höhere Drücke führen zu einer höheren Stoßwahrscheinlichkeit und damit zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit. Die Messungen erfolgen immer lange

bevor sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Bis dahin findet noch ein merklicher Nettoumsatz statt. Ein niedrigerer Volumenstrom hat den gleichen Einfluss wie eine Erhöhung des Druckes, da sich auch dadurch die Verweilzeit erhöht. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Verdoppelung des Volumenstromes zu ungefähr einer Halbierung des CO_2 -Umsatzes führt.

Bei 900 °C und einem Druck von 25 bar und den Volumenströmen aus Versuch b) ($\text{H}_2 = 4$ l/min, $\text{CO}_2 = 2$ l/min, $\text{N}_2 = 4$ l/min) ergibt sich ein CO_2 -Umsatz von 1,35 %. Mit den Literaturdaten von Bustamente et al. berechnet man jedoch nur einen Wert von maximal 0,44 % für die reine Gasphasenreaktion [14]. Der gemessene CO_2 -Umsatz kann also nicht ausschließlich auf die Gasphasenreaktion zurückzuführen sein, sondern lässt sich nur durch eine katalytische Aktivität im Reaktor erklären. Der von Schnellbögl berechnete Wert für den Gleichgewichtsumsatz bei 1,5 bar und ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen beträgt 70 % [15].

Um kinetische Untersuchungen am Katalysator durchführen zu können, wird ein CO_2 -Umsatz < 2 % im Leerrohr angestrebt. Diese Vorgabe kann bei Volumenströmen von 10 l/min, 900 °C und 25 bar eingehalten werden. Bei einem Volumenstrom von 5 l/min betrug der CO_2 -Umsatz jedoch 2,6 %.

Die Leerrohrversuche ergeben einen erhöhten CO_2 -Umsatz mit steigender Verweilzeit. Die Verweilzeit kann durch die Verwendung der Aufbauvariante a) herabgesetzt werden und dadurch der CO_2 -Umsatz im Leerrohr reduziert werden.

8.5 Inertkatalysator

Die Versuchsmatrix und die gemessenen CO -Konzentrationen sowie berechneten CO_2 -Umsätze sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt. Diese Versuche werden mit der Aufbauvariante b) durchgeführt, da zu diesem Zeitpunkt noch keine konkreten Ergebnisse zur optimalen Aufbauvariante vorliegen und eine Vergleichbarkeit mit zuvor durchgeführten Leerrohrversuchen geschaffen werden soll, die mit Aufbauvariante b) durchgeführt wurden (s. Tab. 8.1 und 8.2).

Tabelle 8.7: Versuchsmatrix und Ergebnisse der Inertkatalysatorversuche bei 25 bar

p [bar]	T_{Reaktor} [°C]	\dot{V}_{ges} [l/min]	\dot{V}_{H_2} [l/min]	\dot{V}_{CO_2} [l/min]	\dot{V}_{N_2} [l/min]	φ_{CO} [Vol.-%]	X_{CO_2} [%]
0	900	7	4	2	1	0,052	0,182
5	900	7	4	2	1	0,148	0,518
14	900	7	4	2	1	0,528	1,848
25	900	7	4	2	1	0,850	2,975
25	900	10	4	2	4	0,394	1,970

Zur Auswertung werden die Umsätze mit denen im Leerrohr verglichen und sind in Abb. 8.12 dargestellt.

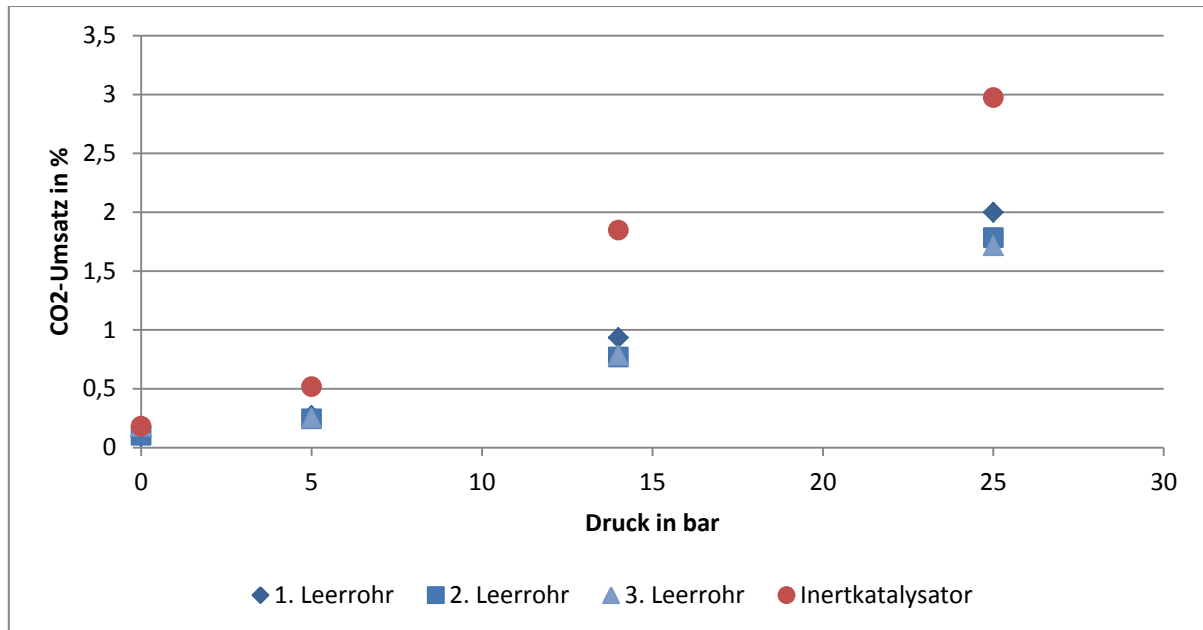


Abbildung 8.12: Druckabhängigkeit des X_{CO_2} mit und ohne Inertkatalysator

Die Verwendung des Keramik-katalysators zeigt einen deutlich höheren CO_2 -Umsatz, insbesondere bei erhöhtem Druck. Das Trägermaterial scheint somit eine katalytische Eigenschaft zu besitzen und ist daher für den Einbau vor dem dotierten Katalysator zur Verbesserung des Anströmverhaltens ungeeignet.

8.6 Katalysatorversuche

Die Katalysatorversuche werden bei 800 °C, und einem H_2/CO_2 -Verhältnis von 2:1 durchgeführt und sind nach einer knappen Stunde stationär (s. Anhang G). Es wird mit den gleichen Volumenströmen gearbeitet wie an der alten Anlage und die Aufbauvariante a) verwendet.

Tabelle 8.8: Volumenströme für die Katalysatorversuche

	\dot{V}_{ges} [l/min]	\dot{V}_{N_2} [l/min]	\dot{V}_{H_2} [l/min]	\dot{V}_{CO_2} [l/min]
Feed	4	3,4	0,4	0,2

In Tab. 8.9 sind die gemessenen Produktkonzentrationen und der daraus berechnete CO_2 -Umsatz bei 1,5 und 25 bar zusammengefasst.

Tabelle 8.9: Zusammensetzung des Produktgases (gemessen mit GA und GC)

Druck [bar]	Analysegerät	φH_2 [Vol-%]	φCO_2 [Vol-%]	φCO [Vol-%]	φCH_4 [Vol-%]	X_{CO_2} [%]
1,5	GA	9,09	3,96	0,71	-	21,36
	GC	9,40	4,26	0,65	-	15,40
25	GA	8,68	3,61	1,31	0,080	28,73
	GC	8,93	3,91	1,24	0,085	22,81

Die Berechnung des Umsatzgrades über Gleichung 2.8 mit dem gemessenen Volumenstrom des MFM lässt sich nicht realisieren, da der MFM fehlerhaft arbeitet. Der MFM zeigt stark schwankende Werte an, die auch über die Datenerfassung im Mittelwert nicht sinnvoll erscheinen. Die Nachfrage bei der Firma Wagner lieferte die Erklärung, dass die starke Abkühlung des Gases, die eine Folge der Expansion ist, einen zu hohen Temperaturgradienten zwischen zu messendem Gasstrom und Gerätekörper liefert.

Daher wird zur Berechnung des Umsatzgrades die Überlegung herangezogen, dass bei der Reaktion die gleiche Menge Wasser wie Kohlenstoffmonoxid entsteht. Damit lässt sich der ausströmende Molenstrom $\dot{n}_{\text{out,ber.}}$ folgendermaßen berechnen.

$$\dot{n}_{\text{out,ber.}} = \frac{\dot{n}_{\text{in}}}{1 + \varphi_{\text{CO}_{\text{out}}}} \quad (8.3)$$

Der so erhaltene Wert wird dann anstelle des Messwerte \dot{n}_{out} in Gleichung 2.8 eingesetzt. Bei 1,5 bar Druck wird je nach eingesetzter Analysemethode ein CO_2 -Umsatz von 15,4 – 21,4 % bestimmt. Diese Werte sind vergleichbar mit den von Schnellbögl ermittelten Werten von 16,9 – 17,4 % [15]. Diese Übereinstimmung weist prinzipiell auf gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse hin. Jedoch zeigt der berechnete CO_2 -Umsatz eine große Spanne auf, die durch die Abweichung der beiden Messgeräte, online Gasanalyse und Gaschromatographen, zu Stande kommen. Dieser bis zu 9 % große Konzentrationsunterschied an CO, der wiederum auch den ausströmenden Molenstrom $\dot{n}_{\text{out,ber.}}$ beeinflusst, führt dazu, dass die Spanne des angegebenen CO_2 -Umsatzes derart groß ist.

Bei 25 bar ist der CO_2 -Umsatz, wie auch bei den Leerrohrversuchen, deutlich höher. An dem Katalysator mit einer Länge von 5 mm ist der Volumenstrom von 4 l/min zu hoch, damit sich das Gleichgewicht einstellen könnte. Aus der Arbeit von Hochberger [16] ist zu entnehmen, dass der Katalysator bis auf 5 mm gekürzt wurde, damit am Katalysator kein Gleichgewichtsumsatz stattfindet [16]. Der CO_2 -Umsatz ist bei höherem Druck deutlich größer, (s. Tab. 8.10) da dann die Verweilzeit am Katalysator länger ist.

Der durchgeführte Versuch bei 25 bar zeigt eine Methanbildung von ca. 0,08 Vol.-%. Nach dem Prinzip von Le Chatelier beeinflusst der erhöhte Druck die für die Methanbildung verantwortliche Sabatier Reaktion. Diese zur rWGS auftretende Parallelreaktion ist stark exotherm und wird besonders bei Temperaturen unterhalb von 750 °C verstärkt.

8.7 Kohlenstoffbilanz

Die Kohlenstoffbilanz zur Ermittlung der abgelagerten Kohlenstoffmenge sowie zur Überprüfung auf Konsistenz der Messergebnisse, lässt sich wie in Gleichung 8.4 dargestellt, formulieren.

$$\sum \dot{n}_{C,i,in} = \sum \dot{n}_{C,i,out} + \dot{n}_C \quad (8.4)$$

Auf Grund der geringen Menge an Wasser, die während der rWGS entsteht, lässt sich eine Gesamtmassenbilanz nicht realisieren. Die Bilanzierung über die C-Atome lässt sich über die ein- und ausströmenden Molenströme aufstellen. Die Molenströme lassen sich über das ideale Gasgesetz errechnen und der ausströmende Gasstrom wird über den MFM ermittelt. Die Bilanzierung wird für den Katalysatorversuch bei 25 bar und 800 °C, sowie 4 l/min Gesamtvolumenstrom durchgeführt und dazu die gemessenen Volumenanteile der online Gasanalyse herangezogen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 8.10 dokumentiert.

Tabelle 8.10: Messergebnisse zur C-Bilanzierung

\dot{n}_{in} [mol/s]	\dot{n}_{out} [mol/s]	$\varphi_{CO_2,in}$ [Vol.-%]	$\varphi_{CO_2,out}$ [Vol.-%]	$\varphi_{CO,out}$ [Vol.-%]	$\varphi_{CH_4,out}$ [Vol.-%]
0,00298	0,00275	5,00	3,61	1,31	0,08

Wie bereits im Kapitel 8.6 beschrieben, liegen bei den MFM ermittelten Volumenströmen geringe Abweichungen vor. Dennoch soll hier die Kohlenstoffbilanz, die sich nur mit den Messwerten des MFM realisieren lässt, durchgeführt werden. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Kohlenstoffbilanz mit korrekt laufendem MFM erneut durchgeführt werden sollte.

Der eintretende C-haltige Volumenstrom beträgt 0,1487 mmol/s während der ausströmende Volumenstrom 0,1376 mmol/s beträgt. Die Differenz von 7,5 % an kohlenstoffhaltigen Verbindungen kann aus der Messungenauigkeit bzw. an dem am MFM vorliegenden Fehler liegen oder es kommt zu einer großen Menge an Kohlenstoffablagerung am Katalysator. Für die Kohlenstoffablagerung kommen im Wesentlichen die Bosch- und Boudouard-Reaktion in Frage. Beide Reaktionen sind exotherm und werden daher bei niedrigen Temperaturen begünstigt. So erfolgt Kohlenstoffbildung gemäß der stark exothermen Boudouard-Reaktion in merklichem Umfang nur bei Temperaturen zwischen 350 °C und 700 °C. Auch wenn beide

Reaktionen zwar durch hohen Druck begünstigt werden, ist auf Grund der hohen Temperaturen keine signifikante Kohlenstoffbildung zu erwarten.

Die abgelagerte Menge an Kohlenstoff kann über eine Kohlenstoffvergasung mit Sauerstoff ebenfalls ermittelt werden. Dazu wird die Anlage mit einem Gemisch aus Stickstoff und synthetischer Luft (1,8 l/min, 0,2 l/min) bei 650 °C und 1,5 bar gespült. Mit Hilfe der Datenerfassung und Gleichung 8.5 lässt sich die Menge an abgelagertem Kohlenstoff bestimmen.

$$n_C = \frac{(\sum \dot{n}_{CO} + \sum \dot{n}_{CO_2}) \cdot 1 s}{60 s/min} \quad (8.5)$$

Da durch die vermutlich zu kurze Katalysator Nutzungsdauer nur wenig Kohlenstoff abgelagert wurde, lassen sich keine signifikanten Mengen an Kohlenstoff detektieren.

Die Abbildung 8.13 zeigt beispielhaft die Kohlenstoffvergasung mit Luft. Hierbei handelt es sich um ein Abbrennen der Anlage ohne Katalysator im Bereich der Vorversuche. Die Konzentrationsverläufe entsprechen weitgehend denen aus der Literatur entnommenen Kohlenstoffvergasungsdiagrammen.

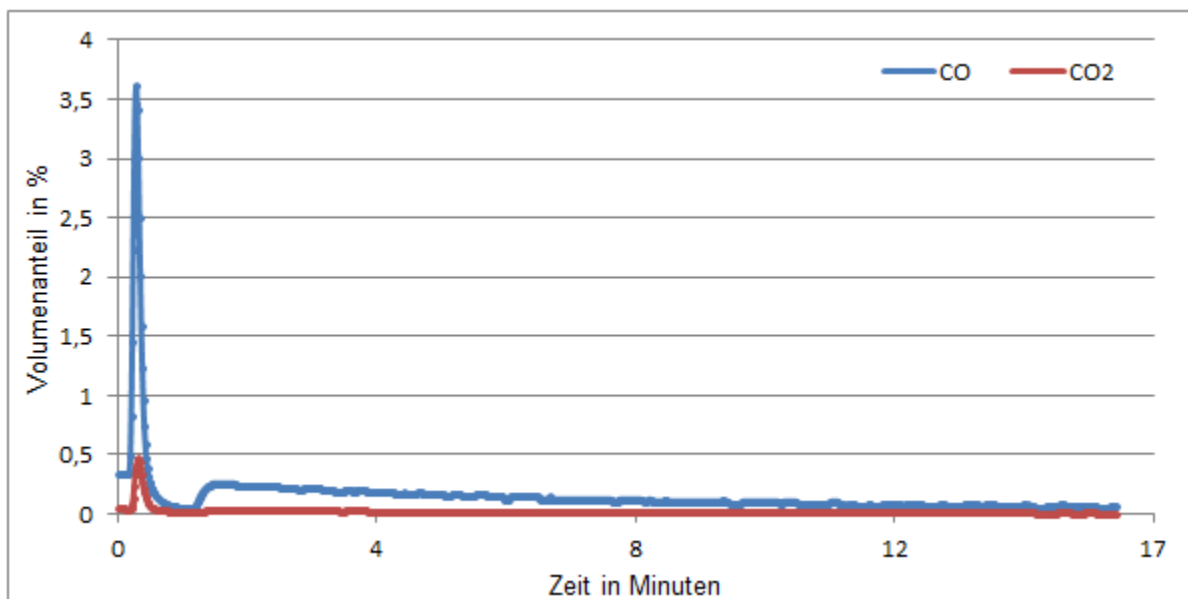


Abbildung 8.13: Zeitlicher Verlauf der Volumenanteile von CO und CO₂ bei einer Kohlenstoffvergasung

Die deutlich zu sehenden Peaks resultieren aus abgelagertem Kohlenstoff. In der Testphase konnten nicht ausreichend temperaturbeständige Materialien, wie das Hochtemperaturklebeband GIB 200, zersetzt werden.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die rWGS spielt eine große Rolle bei der Herstellung alternativer Treibstoffe, die zukünftig angesichts der Verknappung fossiler Rohstoffe und dem wachsenden Umweltbewusstsein von immer größerer Bedeutung sein werden. Die aufgebaute Anlage, die bis zu Drücken von 25 bar konzipiert ist, ermöglicht neue experimentelle Untersuchungen der Kinetik bei erhöhtem Druck. Die FTS, die im PtL-Prozess der rWGS nachgeschaltet ist, wird in der Industrie bei Drücken um 25 bar durchgeführt. Die Durchführung der rWGS bei erhöhtem Druck ermöglicht ein Energieeinsparungspotential, da keine ständige Komprimierung des Kreislaufgases mehr notwendig ist.

Die Aufgabestellung bestand darin einen geeigneten Teststand zur Untersuchung der rWGS bei Drücken bis zu 25 bar und einer Temperatur bis zu 900 °C zu konzipieren und aufzubauen. Die Anlage wurde in einer Testphase eingestellt und optimiert, sodass Untersuchungen der rWGS möglich werden. Des Weiteren wurden eine Betriebsanleitung und Sicherheitsvorschriften erstellt.

Ein wichtiger Teil der Arbeit bestand darin, durch Vorversuche Betriebsgrößen der Anlage zu ermitteln. Die Aufnahme eines Temperaturprofils über die Reaktorlänge ermöglicht die optimale Positionierung des Katalysators. Durch Leerrohrversuche konnte sichergestellt werden, dass ohne Katalysator auch bei hohen Drücken und Temperaturen nur geringe CO₂-Umsätze stattfinden. Es fiel jedoch auf, dass der CO₂-Umsatz mit steigendem Druck ansteigt, was auf eine verlängerte Verweilzeit der Reaktanten im Reaktor zurückzuführen ist. Mit Hilfe der Daten von Bustamente et al. wurde ein durch Gasphasenreaktion bedingter CO₂-Umsatz berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. Daraus ergab sich, dass der relativ hohe CO₂-Umsatz bei der Messung sich nicht ausschließlich über eine Gasphasenreaktion erklären lässt. Da die Gleichgewichtseinstellungen relativ langsam erfolgen, entsprechen die gemessenen Werte nicht den Gleichgewichtskonzentrationen, sondern sind deutlich geringer. Die erhöhten CO₂-Umsätze sind eine Folge der höheren Reaktionsgeschwindigkeit, sowie der längeren Verweilzeit. Die höheren CO₂-Umsätze können sich aber auch auf ein anlagentechnisches Problem zurückführen lassen. Die Silikondichtung, die das Glasrohr gegen die metallische Reaktorwand abdichtet, könnte bei erhöhtem Druck eventuell Undichtigkeiten aufweisen, sodass ein Teil des Eduktstromes an der Edelstahlwand vorbeiströmt und dort katalytisch umgesetzt wird.

Um zu überprüfen, ob der neue Teststand vergleichbare Ergebnisse liefert, wie der von Schnellbögl verwendete, wurden zunächst Katalysatorversuche unter den gleichen Betriebsbedingungen wie von Schnellbögl durchgeführt. Die bei 1,5 bar und 800 °C

durchgeführten Untersuchungen zur Bestimmung des CO_2 -Umsatzes lieferten Ergebnisse die in der gleichen Größenordnung lagen, wie die von Schnellbögl ermittelten.

Die Versuche zur Bestimmung des CO_2 -Umsatzes im Leerrohr, sowie die Aufnahme der Temperaturprofile im Katalysatorbereich ergaben, dass die Aufbauvariante a) durch die vergleichsweise höheren Strömungsgeschwindigkeiten die bestmögliche Aufbauvariante für weitere Untersuchungen der rWGS darstellt. Ein merklich verbessertes Ansprechverhalten der in Aufbauvariante b) verwendeten Thermoelemente konnte zudem nicht festgestellt werden.

Des Weiteren wurde eine Fehlerbetrachtung durchgeführt, die Messungenauigkeiten aller Regel- und Messinstrumente berücksichtigt.

Die Anlage soll für zukünftige Untersuchungen der Kinetik der rWGS zur Verfügung stehen. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, sollten in diesem Zusammenhang noch folgende anlagenspezifische Probleme gelöst werden. Dazu zählt die Überprüfung der Silikondichtung und sie gegebenenfalls durch ein temperaturbeständigeres Silikon zu ersetzen. Die Gaskonzentrationen wurden sowohl mit der online Gasanalyse, als auch mit dem Gaschromatographen erfasst, wobei bei höheren CO-Konzentrationen eine Abweichung der CO-Konzentration von bis zu 9 % zwischen den Messgeräten erkannt wurde. Diese Messunterschiede sind im Weiteren zu untersuchen. Außerdem sollte der Messfehler des MFM behoben werden, da dessen exakte Arbeitsweise Voraussetzung zur Bestimmung der Kohlenstoffbilanz ist. Diese dient zur Überprüfung der Ergebnisse und zur Ermittlung der Verkokung des Katalysators. Die Druckabhängigkeit des Verkokungsgrades sowie der Methanbildung kann Thema weiterer Untersuchungen sein.

10 Anhang

Anhang A: Fließbild und Komponentenzeichnungen der Anlage

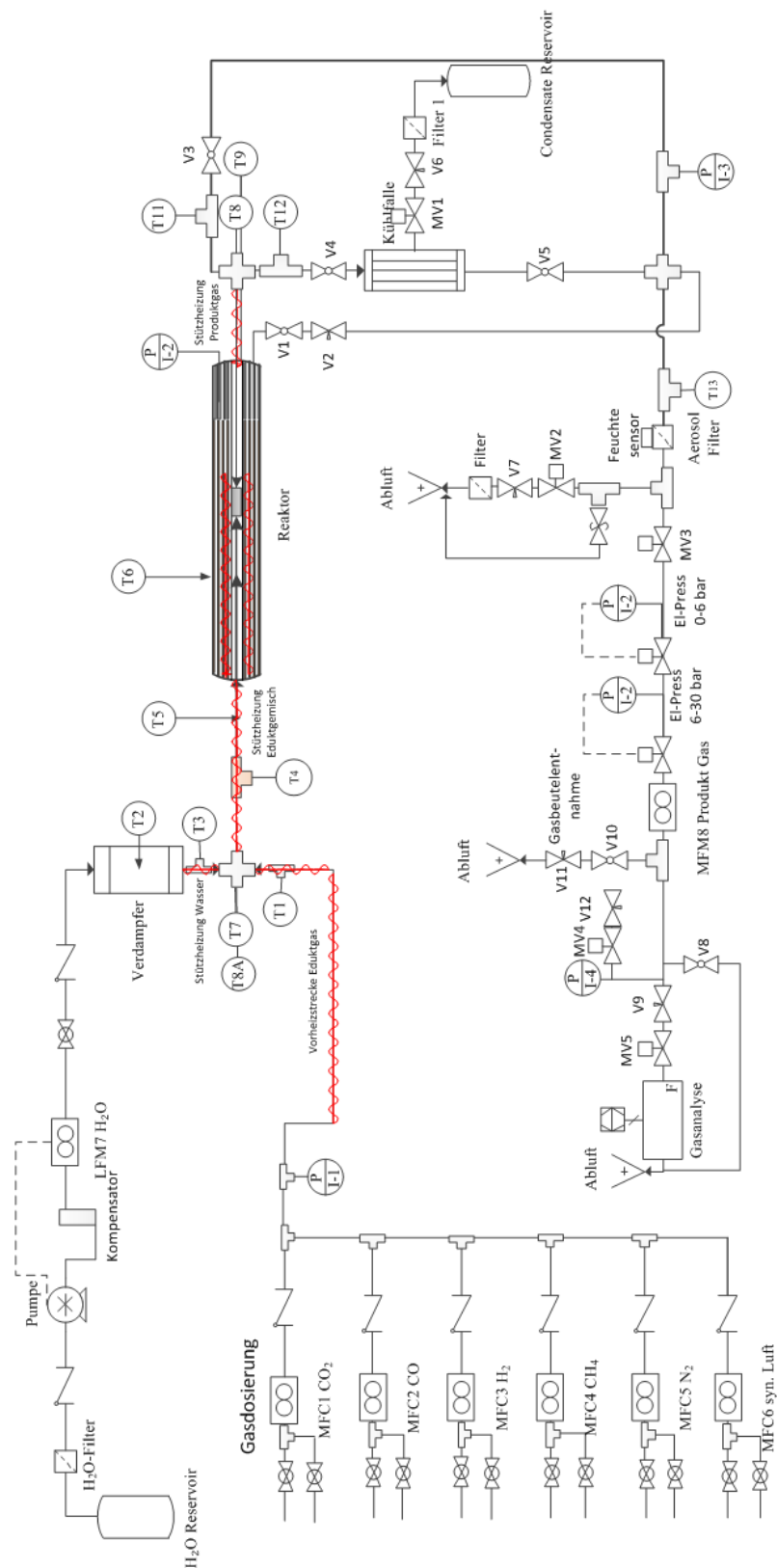


Abbildung 10.1: Fließbild der Anlage

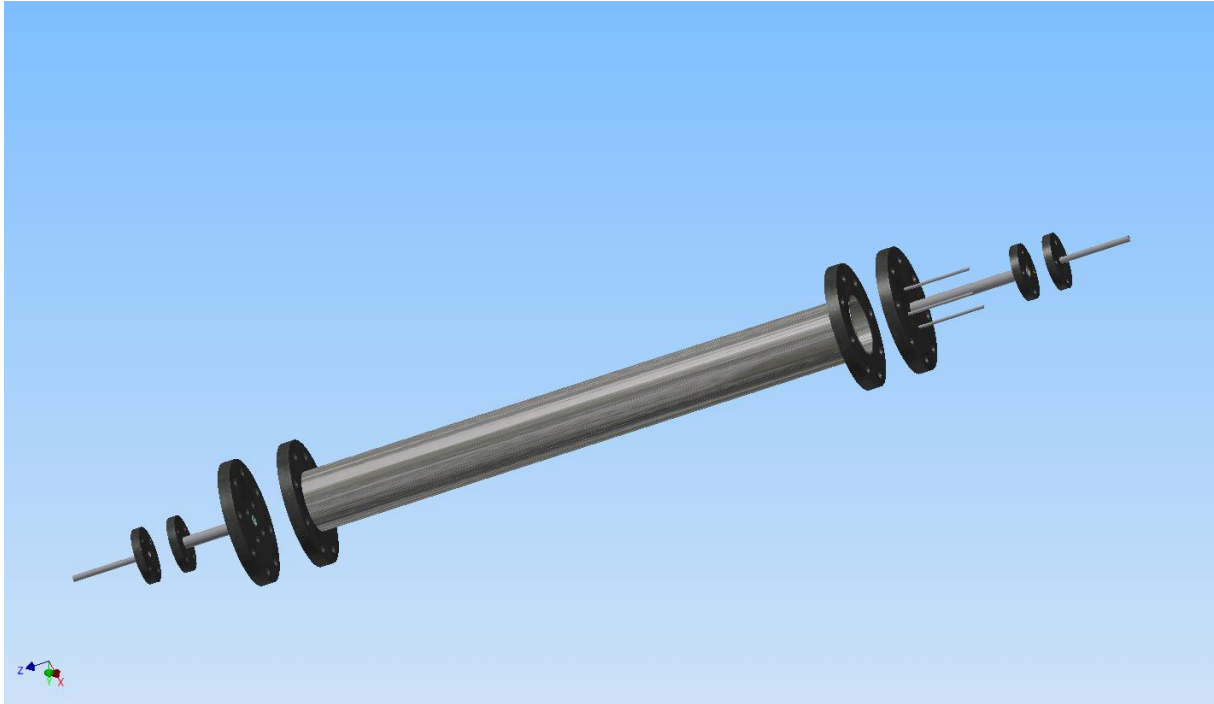


Abbildung 10.2: CAD Zeichnung des Reaktors

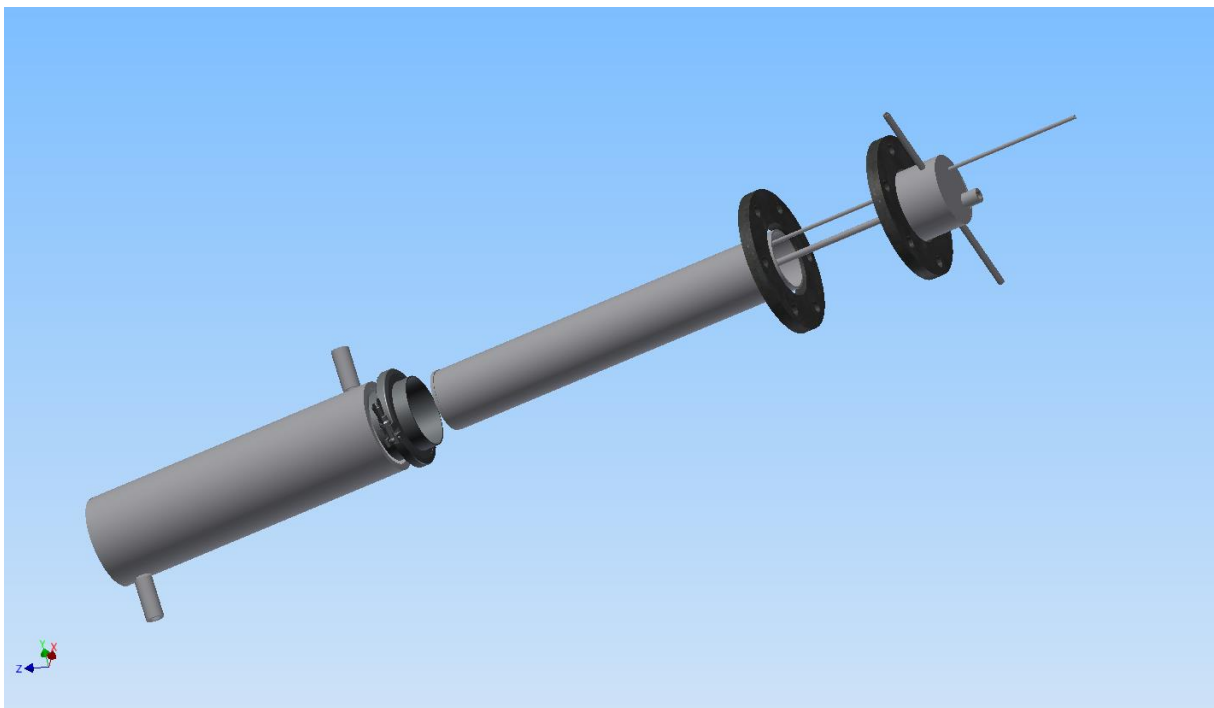


Abbildung 10.3: CAD Zeichnung der Kühlfalle

Anhang B: Schaltplan des Schaltschranks

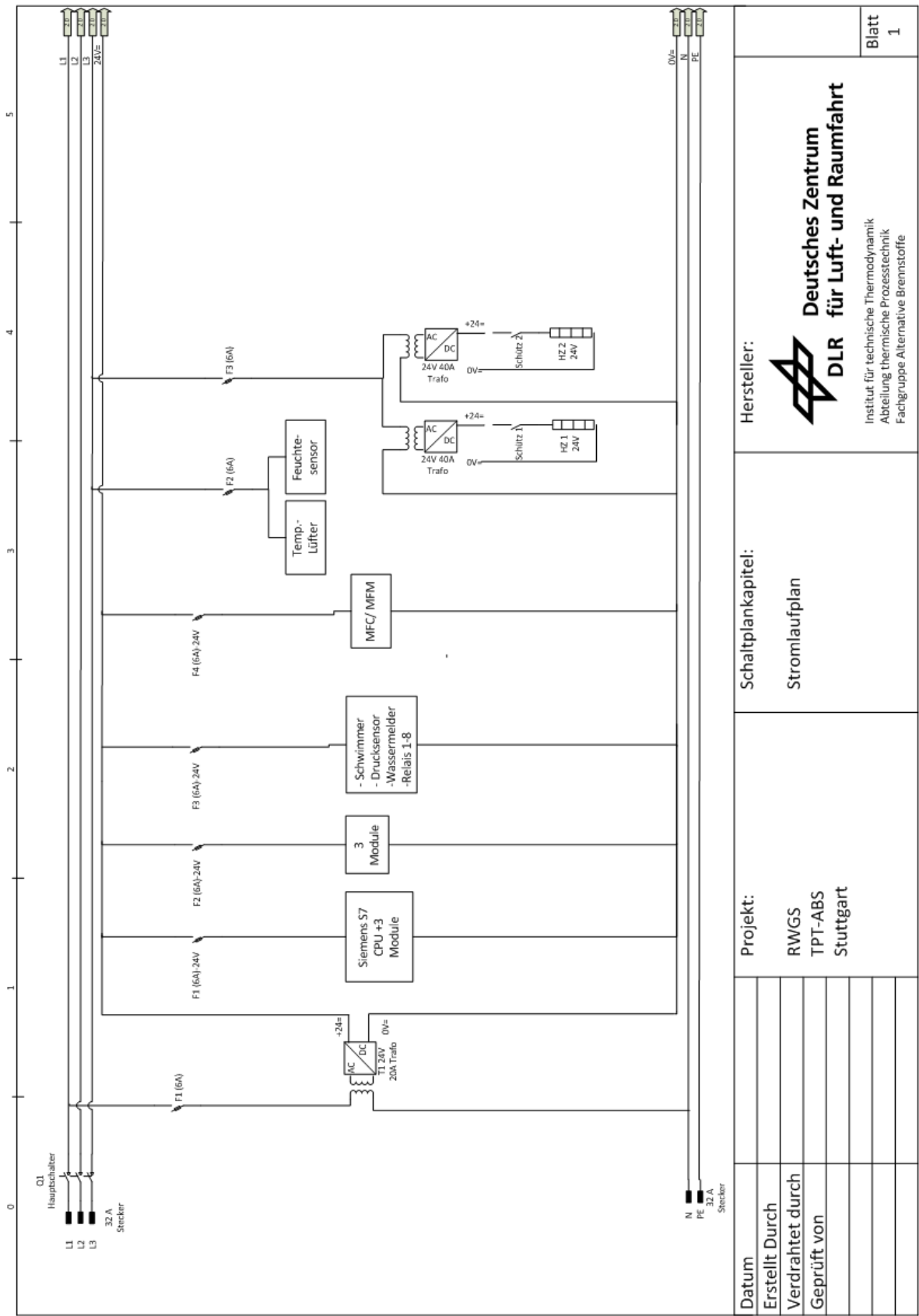


Abbildung 10.4: Stromversorgung

Hersteller:		Deutsches Zentrum DLR für Luft- und Raumfahrt		Blatt 1
Schaltplankapitel:		Stromlaufplan		
Projekt:		RWGS TPT-ABS Stuttgart		
Datum				
Erstellt Durch				
Verdrahtet durch				
Geprüft von				

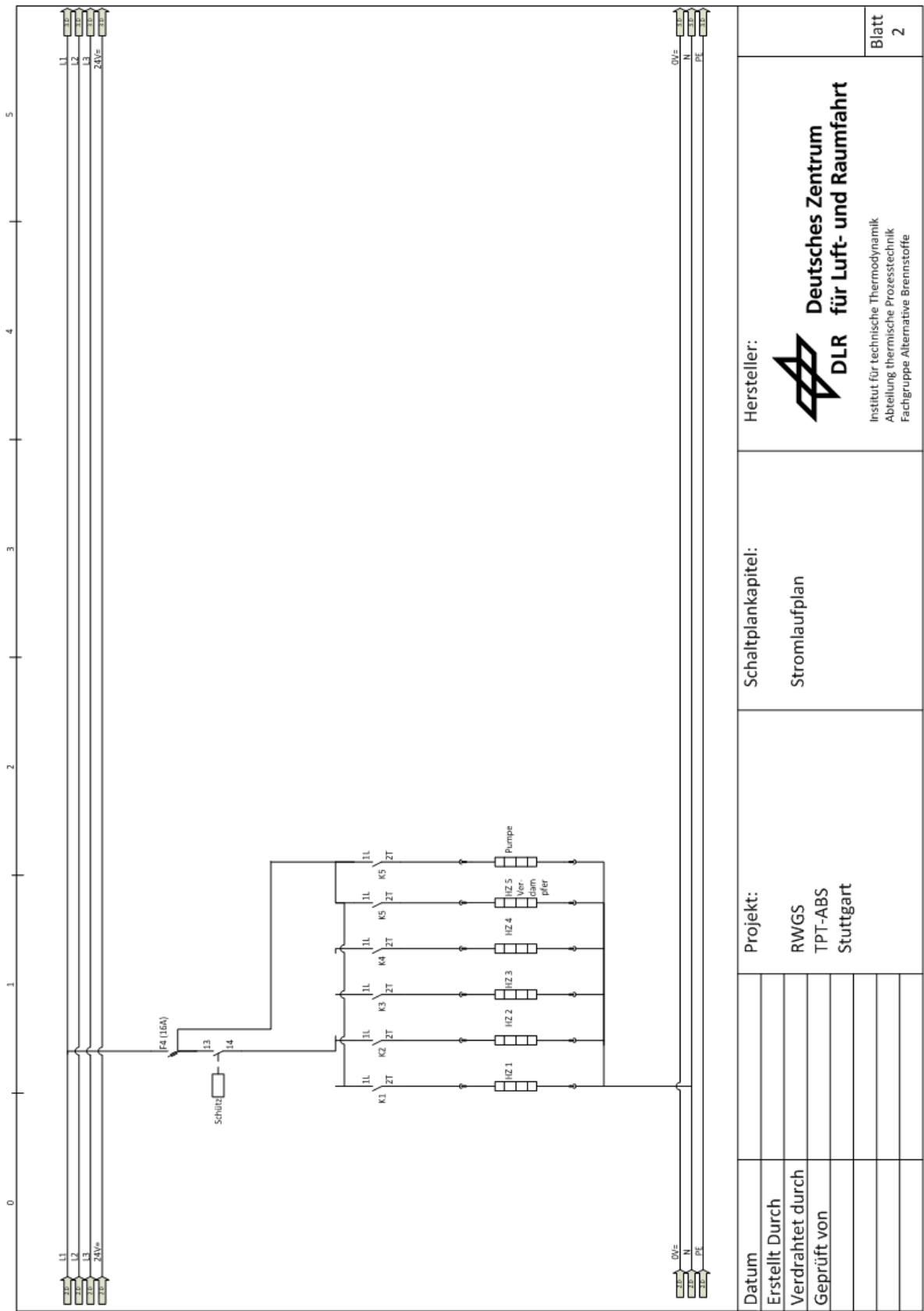


Abbildung 10.5: Leistungsteil

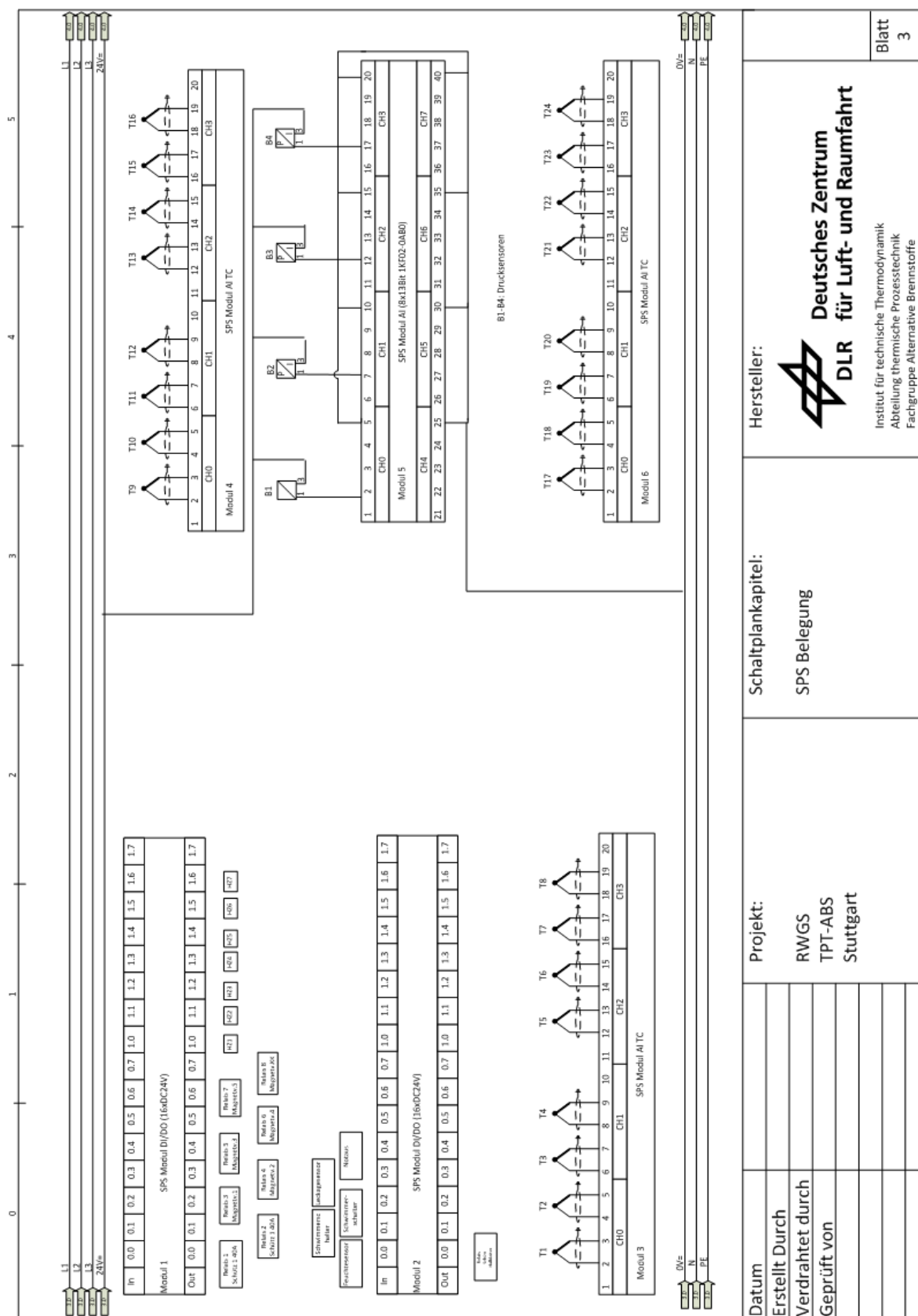


Abbildung 10.6: SPS Belegung

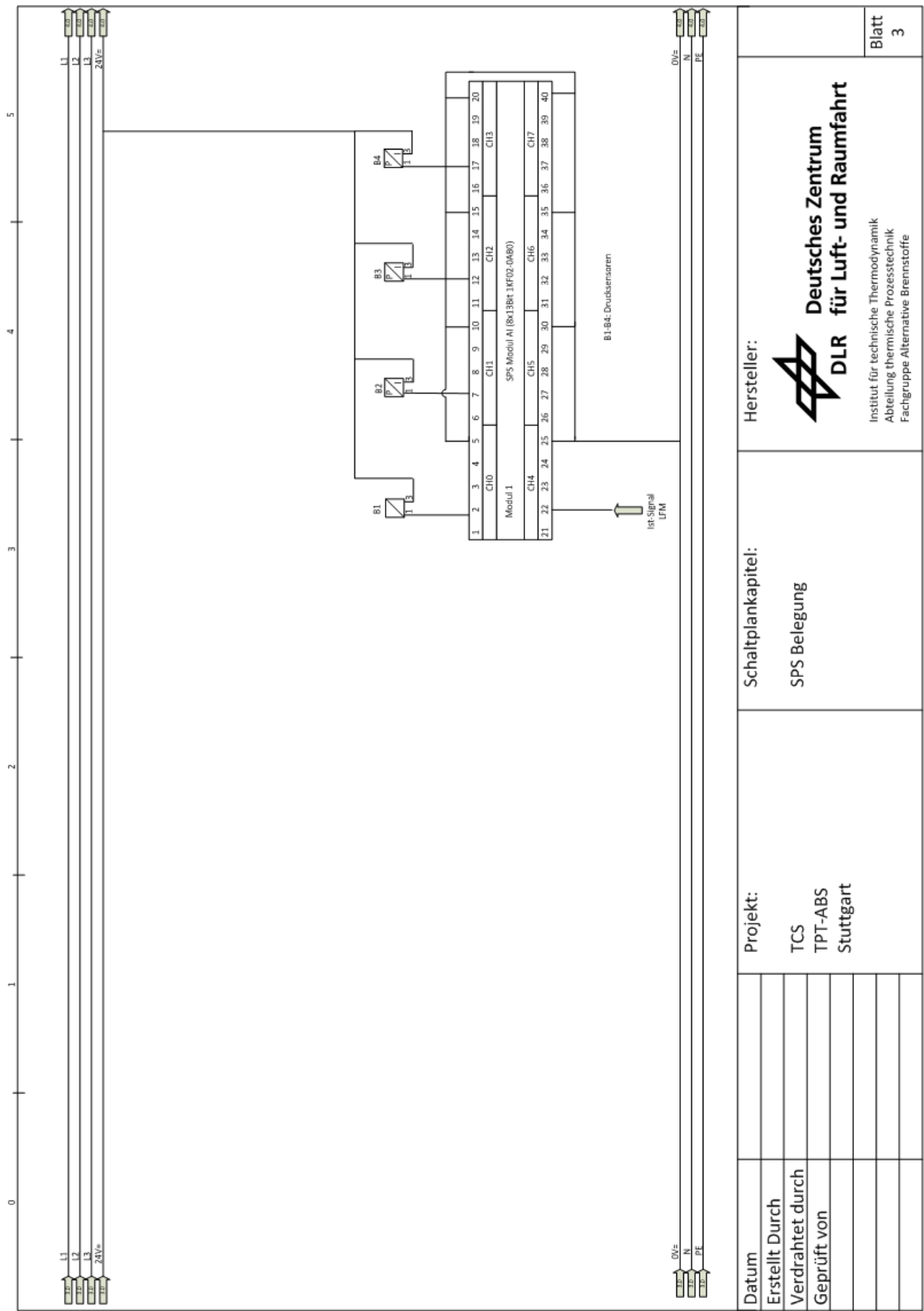


Abbildung 10.7: SPS Verdrahtung

Relais

Relais 1 Schütz 1 40A	Relais 2 Schütz 2 40A	Relais 3 Magnetv. 1	Relais 4 Magnetv. 2	Relais 5 Magnetv. 3	Relais 6 Magnetv. 4	Relais 7 Magnetv. 5	Relais 8 Magnetv. KK
-----------------------------	-----------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	----------------------------

Halbleiter

HZ 1	HZ 2	HZ 3	HZ 4	HZ 5 Verdampfe r	HZ 6 Nach Reaktor	HZ 7 Pumpe
------	------	------	------	------------------------	-------------------------	---------------

Klemmbelegung

Feuchtesen sor	Schwimmer	Drucksens or 5x	Magnetven til 6x	Notaus	MFC 9x	Leckagesen sor	HZ 7x
-------------------	-----------	--------------------	---------------------	--------	--------	-------------------	-------

Abbildung 10.8: Relaisbelegung

		Klemmen	OUT	
		1	Feuchtesensor	
		2	Schwimmer	
		3	Drucksensor 1	
		4	Drucksensor 2	
		5	Drucksensor 3	
		6	Drucksensor 4	
		7	Drucksensor 5	
		8	Magnetventil 1	
		9	Magnetventil 2	
		10	Magnetventil 3	
		11	Magnetventil 4	
		12	Magnetventil 5	
		13	Magnetventil 6	
		14	Notaus	
		15	MFC 1	
		16	MFC 2	
		17	MFC 3	
		18	MFC 4	
		19	MFC 5	
		20	MFC 6	
		21	MFC 7	
		22	MFC 8	
		23	MFC 9	
		24	Leckagesensor	
		25	HZ 1	
		26	HZ 2	
		27	HZ 3	
		28	HZ 4	
		29	HZ 5	
		30	HZ 6	
		31	HZ 7	

Abbildung 10.9: Klemmenplan

SPS		Klemmen	Anschluss	
A 124.0			HZ 1	
A 124.1			HZ 2	
A 124.2			HZ 3	
A124.3			HZ 4	
A124.4			HZ 5	
A124.5			HZ 6	
A124.6			HZ 7	
A124.7			HZ 8	
A124.8			HL 1 Pumpe	
A124.9			HL2 Reserve	
PEW 320			Drucksensor 1	
PEW322			Drucksensor 2	
PEW324			Drucksensor 3	
PEW326			Drucksensor 4	
PEW328			MFM Micro Motion	

Abbildung 10.10: Klemmenplan SPS

Anhang C: Notausbedingungen und Sicherheitsfunktionen

Adresse	Name	Typ	Anfangswert
0.0		STRUCT	
+0.0	DB_VAR	INT	0
+2.0	Button_WinCC_An_Abfahren	BOOL	FALSE
+2.1	Notauskette_Fehler	BOOL	FALSE
+2.2	Notaus_aktiviert	BOOL	FALSE
+4.0	Differenzdruck_P1_P2	REAL	0.000000e+000
+8.0	Diff_Druck_P1_P2_VGL	BOOL	FALSE
+10.0	Differenzdruck_P1_P3	REAL	0.000000e+000
+14.0	Diff_Druck_P1_P3_VGL	BOOL	FALSE
+14.1	Drucks_1_gr_27bar	BOOL	FALSE
+14.2	Drucks_3_gr_27bar	BOOL	FALSE
+14.3	Feuchtesensor_Notaus	BOOL	FALSE
+14.4	Lecksensor_Notaus	BOOL	FALSE
+14.5	Heizung_Gasfluss_Fehler	BOOL	FALSE
+14.6	Notausknopf_Notaus	BOOL	FALSE
+14.7	KK_Druck_unter_2bar	BOOL	FALSE
+15.0	Gasfluss_aus_an_HZ	BOOL	FALSE
=16.0		END_STRUCT	

Abbildung 10.11: Datenbaustein für die Notausbedingungen in STEP 7

Netzwerk 10: Sicherheitsfunktion- Fehlererkennung

Hier: wenn Vordruck zu Gasanalyse größer 300mbar
Magnetventil 5 schließen

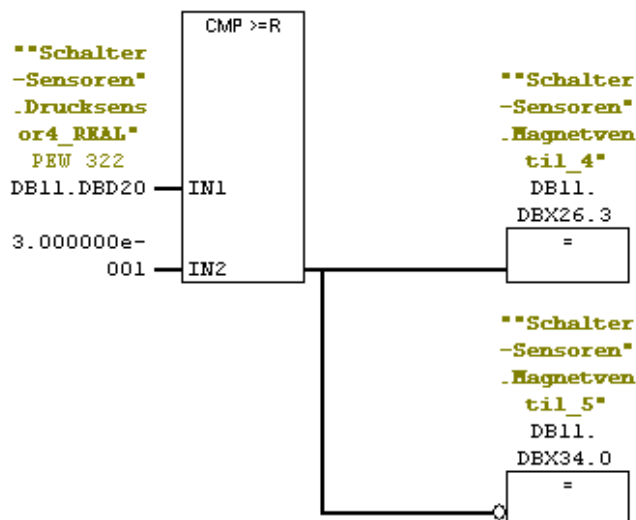


Abbildung 10.12: Programmierung der Sicherheitsfunktion Vordruck zur Gasanalyse in STEP 7

Netzwerk 1: An-Abfahren-Notaus

Wenn Notaus an, wird Notaus aktiviert.
 Der Button anfahren muss gedrückt werden und es dürfen keine Fehler anliegen,
 dann ist die Anlage freigeschaltet.
 Wenn der Anfahr Button aus ist, erfolgt auch eine Abschaltung

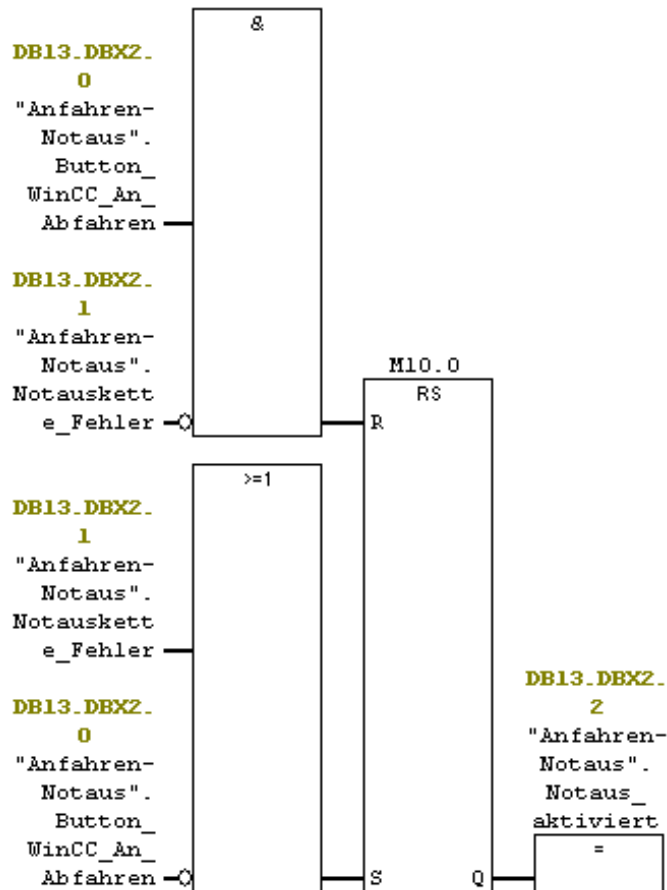


Abbildung 10.13: Programmierung der Notausbedingung für das An- und Abfahren der Anlage in STEP 7

Netzwerk 3: Sicherheitsfunktion- Fehlererkennung

Hier: wenn Differenzdruck zwischen Drucksensor 1 und 2 größer 200mbar, werden MFC's geschlossen

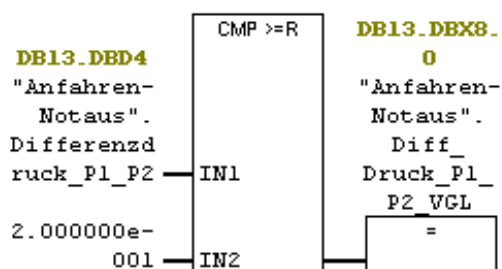


Abbildung 10.14: Programmierung der Sicherheitsfunktion Druckdifferenz in STEP 7

Anhang D: Anlagenspezifikation

Tabelle 10.1: Anlagenspezifikation

Arbeitsbereich	Druck	0 - 25 bar
	Temperatur	RT - 900 °C
	Volumenstrom	2 - 20 l/min
	CO ₂	0,4 - 2 l/min
	MFC	0,12 - 6 l/min
	CO	0,04 - 2 l/min
	syn. Luft	0,01 - 0,5 l/min
	N ₂	0,4 - 20 l/min
	CH ₄	0,12 - 6 l/min
	Wasser	2 - 100 g/h
Zeiten	Anfahren	1 std
	Abfahren	1 std
	stationärer Betrieb	5 - 10 min
	Abkühlen bis RT	3-4 std
	Verfügbarkeit aus Gasflaschen bei 20 l/min	12 std

Tabelle 10.2: Spezifikation der online Gasanalyse

Emerson Rosemount Analytical: NGA 2000 MLT (WLD)		
Messbereich	Kalibrierung	1 x pro Woche Vor Versuch, mind. 1 x pro Woche
	Nullpunktabgleich	Woche
	Volumenstrom	40 - 60 l/h
	Vordruck	max. 300 mbar
	Wasserstoff	0 - 100 Vol-%
	Methan	0 - 50 Vol-%
	Kohlenstoffdioxid	0 - 50 Vol-%
	Kohlenstoffmonoxid	0 - 50 Vol-%
	Genauigkeit	+/- 1 %

Tabelle 10.3: Spezifikation des Gaschromatographen

Thermo Fisher Scientific Trace 1310 (GC)		
Messbereich	Überprüfung Kalibrierung	1 x pro Woche
	Gasbeutel Mindestvolumen	100 ml
	Wasserstoff	0 - 100 Vol-%
	Methan	0 - 100 Vol-%
	Kohlenstoffdioxid	0 - 100 Vol-%
	Kohlenstoffmonoxid	0 - 100 Vol-%
	Stickstoff	0 - 100 Vol-%
	hKW (C2 - C4)	0 - 100 Vol-%
	Genauigkeit	+/- 1 %

Tabelle 10.4: Spezifikation der Komponenten

Komponente	Hersteller	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Spezifikation
Wasserdosierung				
Verdampfer	ICVT	max. 400	max. 40	max. 100 g/h
Wasserpumpe	Wagner	10 - 40	max. 400	0,001 - 2 ml/min
Kompensator	Wagner	RT	max. 100	
Massenflussmesser Wasser	Wagner	20	25	2-100 g/h
Wasserfilter	HNP	RT		
Wasserreservoir	bereits vorhanden	RT	-	
Gasdosierung				
Flaschendruckminderer	Elgas GmbH	RT	300/200	Regelbar bis 50 bar
MFC CO ₂	Wagner	-10 - + 70	35	0,4 - 2 l/min
MFC H ₂	Wagner	-10 - + 70	30	0,12 - 6 l/min
MFC CO	Wagner	-10 - + 70	30	0,04 - 2 l/min
MFC syn. Luft	Wagner	-10 - + 70	10	0,01 - 0,5 l/min
MFC N ₂	Wagner	-10 - + 70	30	0,4 - 20 l/min
MFC CH ₄	Wagner	-10 - + 70	30	0,12 - 6 l/min
Reaktor				
Rohrreaktor mit Flansch	Bischoff GmbH	max. 300	25	DN 114,3
Dichtungen Flansch	DWT-Munk	550	40	DN 80, DN 20
Quarzglasrohr	Pro Quarz	1100	-	ID=10, AD=16, L=1,49m
Quarzglasrohr für TE	Pro Quarz	1100	-	ID=3,5, AD=5,5, L=1,5m
Quarzglasrohr für TE	Pro Quarz	1101	-	ID=1,5, AD=3,5, L=1,5 m
Heizwendel	Horst	1100	-	ID=18, L=0,2m; 327W
Heizwendel	Horst	1100	-	ID=18, L=0,55m; 900W
Aderleitungsdurchführung	HaTec	300	30	Nennspannung 24V, Strom 40 A
Gasaufbereitung				
Kühlfalle	Bischoff GmbH	100	30	
Kondensatbehälter	bereits vorhanden	RT	-	
Aerosolfilter	M&C Techgroup	180	26	Abscheiderate 99,99% > 0,1µm
Druckregler	Wagner	20	1,4-6	0,5-25 l/min N2
Druckregler	Wagner	20	6 - 30	0,5-25 l/min N2
Massenflussmesser	Wagner	-10 - + 70	0,2	0,5-25 l/min N2
Feuchtesensor	M&C Techgroup	RT	25	
Messinstrumente				
Drucksensoren	Keller	50	30	Ausgangssignal 4 - 20 mA Lemo-Kuppl., Gr. 0, 2-polig, Stift an Minus
Thermoelemente	Electronic-Sensor	-	250	
Sonstiges				
Magnetventile	Bürkert	180	100	Elektr. Anschluss Form A
Magnetventil stromlos offen	Bürkert	180	100	Elektr. Anschluss Form A

Anhang E: Aufbauvarianten a) und b)

Aufbauvariante a) ist in zwei unterschiedlichen Einbauweisen ausgeführt worden, welche für die Auswertung der Ergebnisse keinen Einfluss dargestellt hat. Dabei wurde bei Aufbauvariante a-1) mit einem Quarzglasrohr gearbeitet und bei Aufbauvariante a-2) mit zwei Quarzglasrohren.

Tabelle 10.5: Variante a-1) für Temperaturprofilaufnahmen

TE / Quarzglasrohr	Spezifikation	Einbau	Verwendung
TE T7	1 mm	Gasausströmseite	Regelung Hz1
TE T8	1 mm	Gasausströmseite	Regelung Hz2
Quarzglasrohr	AD 5,5 mm, ID 3,5 mm	Gasausströmseite	TE T7, TE T8

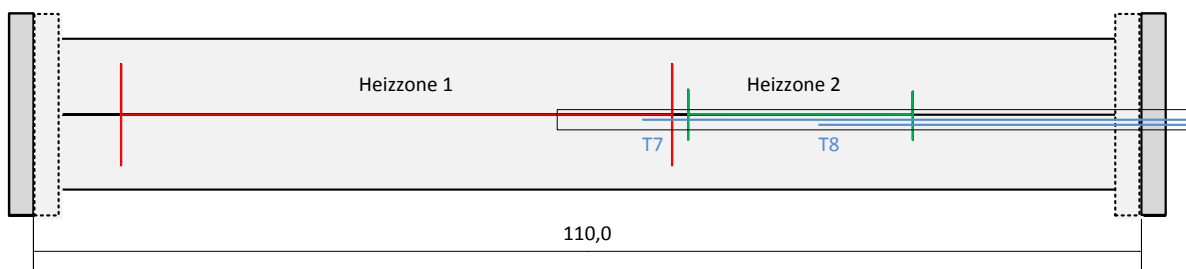


Abbildung 10.15: Variante a-1) Einbauweise der Thermoelemente T7 und T8 im Reaktor

Tabelle 10.6: Variante a-2) für Temperaturprofilaufnahmen, Leerrohr- und Katalysatorversuche

TE / Quarzglasrohr	Spezifikation	Einbau	Verwendung
TE T7	1 mm	Gaseintrömseite	Regelung Hz1
TE T8	1 mm	Gasausströmseite	Regelung Hz2
Quarzglasrohr	AD 5,5 mm, ID 3,5 mm	Gaseintrömseite	TE T7
Quarzglasrohr	AD 5,5 mm, ID 3,5 mm	Gasausströmseite	TE T8

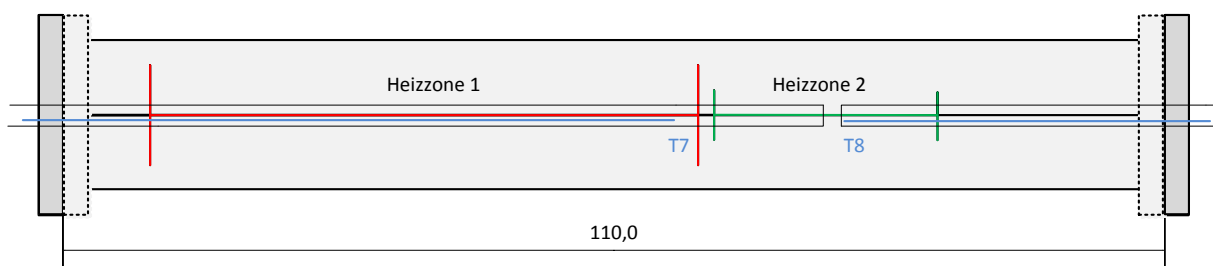


Abbildung 10.16: Variante a-2) Einbauweise der Thermoelemente T7 und T8 im Reaktor

Aufbauvariante b) entspricht der Einbauweise von Variante a-2), jedoch mit dünneren Glasrohren und Thermoelementen.

Tabelle 10.7: Variante b) für Leerrohr und Katalysatorversuche

TE / Quarzglasrohr	Spezifikation	Einbau	Verwendung
TE T7	0,5 mm	Gaseinströmseite	Regelung Hz1
TE T8	0,5 mm	Gasausströmseite	Regelung Hz2
Quarzglasrohr	AD 3,5 mm, ID 1,5 mm	Gaseinströmseite	TE T7
Quarzglasrohr	AD 3,5 mm, ID 1,5 mm	Gasausströmseite	TE T8

Tabelle 10.8 zeigt welche Versuchsergebnisse mit der Variante a-1) bzw. der Variante a-2) dargestellt sind.

Tabelle 10.8: Verzeichnis der Aufbauvarianten a-1) und a-2)

Abbildung / Tabelle	Aufbauvariante
Abb. 8.1	a-1)
Abb. 8.2	a-1)
Abb. 8.3	a-1)
Abb. 8.4	a-1)
Abb. 8.5	a-1)
Abb. 8.8	a-1)
Tab. 8.3	a-2)
Abb. 8.11	a-2)
Tab. 8.4	a-2)
Tab. 8.8	a-2)
Tab. 8.9	a-2)
Tab. 8.10	a-2)
Abb. 8.13	a-2)

Anhang F: Messdaten aus Kapitel 8.3

In nachfolgender Tabelle sind die Versuchsmatrix und die gemessenen Temperaturen für die Aufnahme des Temperaturprofils im Katalysatorbereich dargestellt.

Tabelle 10.9: Versuchsmatrix zur Erstellung der Temperaturprofile mit Variante a) im Katalysatorbereich

Volumenstrom [l/min]	Position TE [cm]	Solltemperatur 700 °C	Solltemperatur 900 °C
		Messtemperatur [°C]	Messtemperatur [°C]
1	76	729,6	913,5
1	77	716,2	906,1
1	77,5	707,3	901,2
1	78	696,8	892,6
1	78,5	684,4	882,5
10	76	712,1	907,8
10	77	704,8	903,6
10	77,5	702,6	901,8
10	78	706,1	899,5
10	78,5	698,5	896,8
20	76	704,1	906,5
20	77	703,1	903,6
20	77,5	702,0	901,9
20	78	700,7	900,4
20	78,5	699,7	898,3

Anhang G: Auswertung zu Kapitel 8.6

In Abbildung 10.17 sind die gemessenen Volumenanteile bis zum stationären Verlauf bei einem Katalysatorversuch bei 25 bar zu sehen.

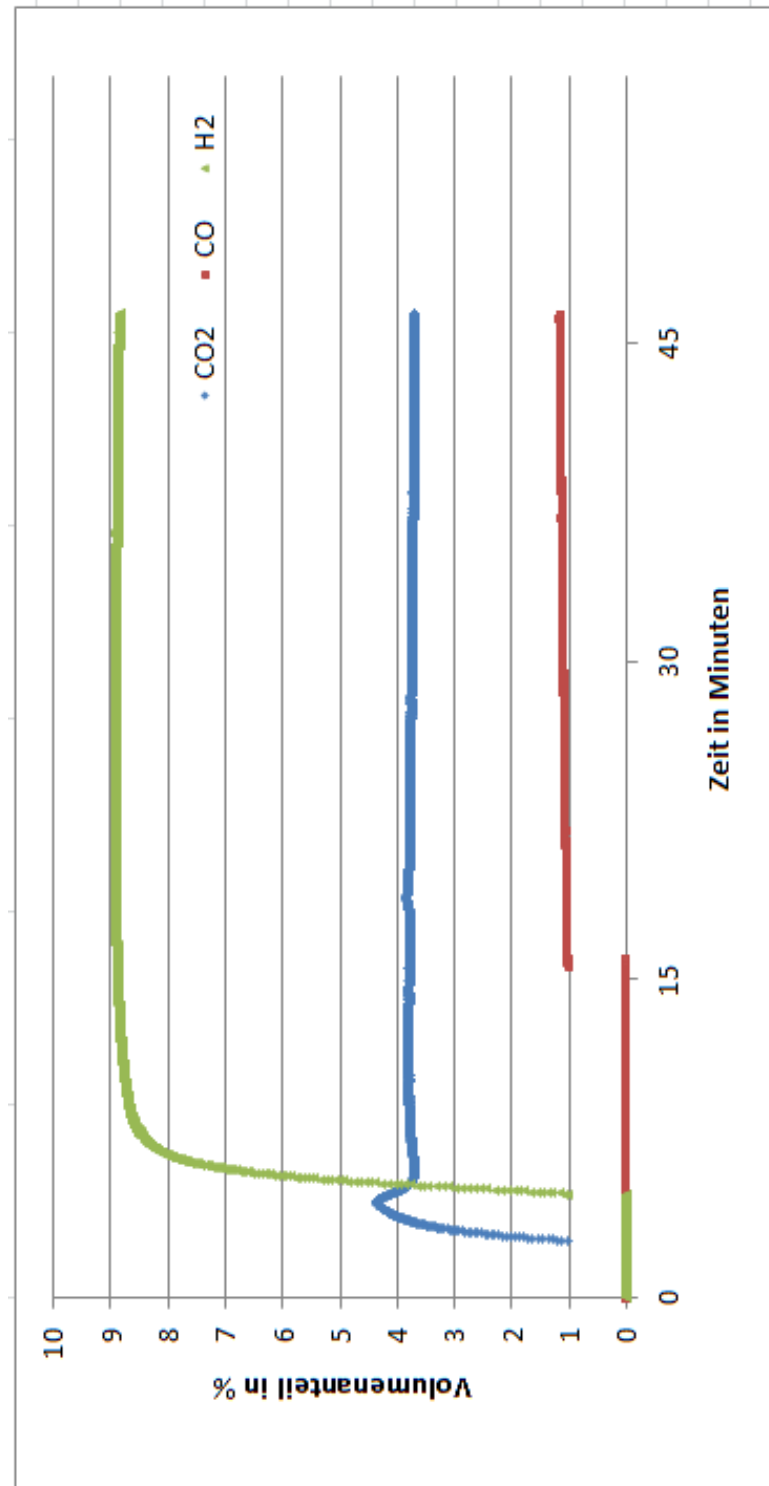


Abbildung 10.17: Zeitliche Verläufe der gemessenen Volumenanteile von CO₂, CO und H₂ über die online Gasanalyse während eines Katalysatorversuchs bis zum weitgehend stationären Verlauf

11 Literaturverzeichnis

- [1] „Bundeszentrale für politische Bildung,“ 13. Oktober 2016. [Online]. Available: <http://www.bpb.de/nachschlagen/zahlen-und-fakten/globalisierung/52764/erdoel-reserven>.
- [2] J. Paeger, „Ökosystem Erde,“ 2015. [Online]. Available: <http://www.oekosystem-erde.de/html/treibhausgase.html>.
- [3] F. G. Albrecht, „PtX für nachhaltig erzeugtes Kerosin,“ Stuttgart, 2017.
- [4] P. Kaiser und C. K. A. J. Rajabhau Bajirao Unde, „Production of Liquid Hydrocarbons with CO₂ as Carbon Source based on Reverse Water-Gas Shift and Fischer-Tropsch Synthesis,“ Würzburg, 2012.
- [5] S. Adelung, „Reaktionskinetik der reversen Wassergas-Shift Reaktion bei Normaldruck zur Übertragung auf die Synthesegasbereitstellung im PtL-Prozess,“ Stuttgart, 2016.
- [6] A. d. Klerk, „Fischer-Tropsch Refining,“ WILEY.VCH, 2011.
- [7] Wikipedia-Autoren, „Prinzip vom kleinsten Zwang,“ Wikipedia, Die freie Enzyklopädie, 4. Januar 2017. [Online]. Available: https://de.wikipedia.org/wiki/Prinzip_vom_kleinsten_Zwang.
- [8] R. Otterstätter, „Untersuchung der Wassergas-Shift-Reaktion über Pt- und Rh-Katalysatoren,“ Karlsruhe, 2012.
- [9] F. Klein, „Planung, Auslegung und Aufbau eines Hochdruck - Hochtemperatur - Teststandes,“ Stuttgart, 2017.
- [10] V.-G. V. u. Chemieingenieurwesen, „VDI-Wärmeatlas 11., bearbeitete und erweiterte Auflage,“ Springer Vieweg, Düsseldorf, 2013.
- [11] B. Bate, „Spezialgebiete der Steuer- und Regelungstechnik WS 2008/09,“ Dortmund, 2008.
- [12] F. Brall, „RN-Wissen,“ [Online]. Available: http://rn-wissen.de/wiki/index.php/Regelungstechnik#Der_Regler. [Zugriff am 11 Mai 2017].
- [13] „Berechnung von Konversionsfaktoren für unterschiedliche Gase,“ [Online]. Available:

<https://www.fluidat.com/default.asp>. [Zugriff am 31. Mai 2017].

- [14] F. Bustamente, „High-Temperature Kinetics of the Homogeneous Reverse Water-Gas Shift Reaction,“ AIChE Journal, 2004.
- [15] D. Schnellbögl, „Experimentelle und modellbasierte Untersuchung der reversen Wassergas-Shift Reaktion,“ Stuttgart, 2016.
- [16] M. Hochberger, „Untersuchung der reversen Wassergas-Shift-Reaktion für die Herstellung von Fischer-Tropsch-Kraftstoff,“ Stuttgart, 2016.
- [17] U. R. Bajirao, „Kinetics and Reaction Engineering Aspects of Syngas Production by the Heterogeneously Catalysed Reverse Water Gas Shift Reaction,“ Bayreuth, 2012.
- [18] HeinrichKü, „Regler,“ Wikipedia, Die freie Enzyklopadie, 02. Oktober 2010. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Realer_pid-regler_in_reihe-parallel.png. [Zugriff am 11. Mai 2017].